Pays Bas III

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHOTOLYSE ET DE LA PHOTOXYDATION DES RESINES POLYESTER INSATUREES RETICULEES PAR DU STYRENE

par

MICHEL OCHSENBEIN

Ingénieur - Chimiste E.S.C.M.

Ingénieur E. A. H. P.

1

MULHOUSE 1971

Strasbourg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550020_0004

THÈSE

présentée à l'

UNIVERSITÉ LOUIS PASTEUR STRASBOURG

et au

CENTRE UNIVERSITAIRE DU HAUT-RHIN

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES-SCIENCES

par

MICHEL OCHSENBEIN

Ingénieur - Chimiste E.S.C.M.

Ingénieur E. A. H. P.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHOTOLYSE ET DE LA PHOTOXYDATION DES RESINES POLYESTER INSATUREES RETICULEES PAR DU STYRENE

1

Soutenue en juin 1971 devant la Commission d'Examen

Jury

MM. C. Wippler	Président
A. Banderet	
J. Meybeck	Examinateurs
A. Zalmanski	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A MA FEMME

A MES ENFANTS

A MES PARENTS

A Monsieur le Professeur

Jean MEYBECK

en hommage respectueux

AVANT PROPOS

Le présent travail a été commencé de 1966 à 1967 dans les laboratoires de l'Ecole d'Application des Hauts Polymères de Strasbourg, sous la direction de Monsieur le Professeur Constant WIPPLER.

Il a été poursuivi de 1967 à 1970 au laboratoire de Photochimie Associé du C.N.R.S. à l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse, sous la direction de Monsieur le Professeur Jean MEYBECK.

Je prie Monsieur le Professeur Jean MEYBECK de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'intérêt et la sollicitude qu'il a portés à mon travail, et pour la grande confiance dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je remercie Monsieur le Professeur Constant WIPPLER pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués, et qui m'ont permis de débuter dans les meilleures conditions.

Ces recherches ont pu être réalisées grâce à l'appui matériel de la FRANCAISE DES MATIERES COLORANTES, à qui j'adresse mes remerciements les plus sincères.

Que tous ceux qui ont contribué à nos travaux veuillent bien trouver ici mes sentiments de reconnaissance.

Monsieur le Professeur Pierre BRIGNON et Monsieur Henri BALARD dont l'étroite collaboration nous a permis de mener à terme l'étude mathématique de l'effet de filtre interne,

Monsieur Alain ZALMANSKI de la FRANCAISE DES MATIERES COLORANTES, qui est à l'origine du thème, et dont la parfaite connaissance des polyesters insaturés a contribué à la bonne conduite des travaux,

Monsieur Alain MEYBECK, de sa fructueuse collaboration dans l'étude par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique,

Messieurs Robert LAPLANCHE et Noël PEROL pour la réalisation de chromatographies en phase gazeuse, de spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire,

Madame Christiane STREHLER, dont l'assistance technique nous a été d'un grand secours,

Mademoiselle Martine MULLER, qui a participé à la dactylographie de ce mémoire,

Enfin, Messieurs les Chercheurs du laboratoire de Photochimie Associé , qui nous ont fait progresser au cours de discussions fructueuses.

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
STRASBOURG

Président: Professeur G. OURISSON.

Vice-Présidents : Professeur A. CHAUMONT
Professeur G. LAUSTRIAT

Secrétaire Général : G. KIEHL

PROFESSEURS ET MAITRES DE CONFERENCES DES U.E.R.
RESPONSABLES DES DOCTORATS ES-SCIENCES

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, J.H. VIVIEN, G. MILLOT.

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, H.J. MARESQUELLE, L. NEEL, Ch. SADRON, F. TERROINE, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs :

H.	FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J.	ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P.	LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H.	VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A.	MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S.	GORODETZKY.....	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L.	SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J.	BYE.....	T.	Chimie Physique
Mle	M. PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S.	GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P.	JOLY.....	T.	Biologie générale
H.	BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire

P.	CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G.	MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R.	LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H.	SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R.	ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mle	A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S.	NIKITINE.....	T.	Physique générale
F.	STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B.	WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J.	BRENET.....	T.	Electrochimie
G.	OURISSON.....	T.T.P.	Chimie
A.	COCHE.....	T.T.P.	Physique nucléaire
R.	CERF.....	T.	Physique générale
J.	FRENKEL.....	T.T.P.	Mathématiques
A.	DELUZARCHE.....	T.T.P.	Chimie
R.	ARMBRUSTER.....	T.T.P.	Physique
A.	ROCHE.....	T.T.P.	Physique du Globe
L.	HIRTH.....	T.	Microbiologie
A.	FUCHS.....	T.	Mécanique rationnelle
A.	GALLMANN.....	T.T.P.	Physique
P.	MIALHE.....	T.T.P.	Physiologie animale
J.P.	EBEL.....	T.	Chimie biologique
J.	PARROD.....	T.T.P.	Chimie
Mme	D. MAGNAC.....	T.T.P.	Physique
M.	DAUNE.....	P.S.C.	Physique
J.P.	ADLOFF.....	T.T.P.	Chimie nucléaire
D.	BERNARD.....	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
E.	DANIEL.....	T.	Physique expérimentale
P.	CHEVALLIER.....	T.	Physique
J.	GREMILLARD.....	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P.	CARTIER.....	T.	Mathématiques
G.	REEB.....	T.	Topologie
J.	WUCHER.....	P.S.C.	Physique
Mme	M. BRINI.....	T.T.P.	Chimie
H.	DURANTON.....	T.T.P.	Botanique
R.	WEISS.....	T.T.P.	Chimie
P.	FEDERLIN.....	T.T.P.	Chimie
J.P.	SCHWING.....	T.T.P.	Chimie

M.	SIESKIND.....	P.S.C.	Physique
G.	MONSONEGO.....	T.	Physique théorique
P.	GABRIEL.....	T.T.P.	Mathématiques
C.	WIPPLER.....	T.	Physicochimie des Hauts Polymères
P.A.	MEYER.....	T.T.P.	Mathématiques industriels
G.	WEILL.....	P.S.C.	Physique
A.	CLAUSS.....	P.S.C.	Chimie
E.	FOLLENIUS.....	P.S.C.	Zoologie
J.	LUCAS.	T.T.P.	Géologie
J.J.	THIEBOLD.....	P.S.C.	Biologie animale
G.	GLAESER.....	T.	Mathématiques
J.H.	WEIL.....	P.S.C.	Chimie biologique
D.	FOATA.....	T.T.P.	Mathématiques
X.	FERNIQUE.....	P.S.C.	Mathématiques
F.	GAUTIER.....	P.S.C.	Physique
V.	AVANISSIAN.....	T.	Analyse supérieure
F.	LACROUTE.....	T.	Biologie végétale
J.P.	EBERHART.....	P.S.C.	Minéralogie
J.M.	LEHN.....	P.S.C.	Chimie
Cl.	ROBERT.....	P.S.C.	Physique
F.	BECKER.....	P.S.C.	Physique mathématique
M.	KAROUBI.....	P.S.C.	Mathématiques
A.	MIGNOT.....	P.S.C.	Mathématiques appliquées

Professeurs associés :

A. BANDERET (E.A.H.P.) - B. BENJAMINOV (Chimie) - E. DADE (Math.) - H. DELLMANN (Physiol.) - H. HAKEN (Physique) - L. LEITE-LOPEZ (Physique) - M. VAN-REGENMORTEL (Botanique) - K.S. SPIEGLER (Chimie) J. WALSCH (Math.).

Maîtres de Conférences et Chargés d'enseignement :

M.	GOUNOT.....	Botanique
J.	DEHAND.....	Chimie minérale
C.	GODBILLON.....	Mathématiques
J.	ROUX.....	Botanique
R.	VOLTZ.....	Physique théorique
A.	MICHARD.....	Géologie

Y. BOULANGER..... Chimie biologique
J.P. BRETAGNOLLE..... Mathématiques
J.J. RIEHL..... Chimie
Cl. DELLACHERIE..... Mathématiques
M. GROSMANN..... Physique
M. DAIRE..... Chimie physique industr.et Sc. des Matériaux
G. DUNOYER DE SEGONZAC..... Géologie
E. BIANCO..... Mathématiques
J. MARTINET..... Mathématiques
J.P. JOUANOLOU..... Mathématiques
Ph. ROPARTZ..... Psycho-physiologie
Ph. RICHARD..... Physiologie animale
G. SOLLADIE..... Chimie organique
P. BENVENISTE..... Physiologie végétale

Maîtres de Conférences associés :

P. FELLNER (Biochimie) - St. PINE (Chimie) -

ACADEMIE DE STRASBOURG

CENTRE UNIVERSITAIRE DU HAUT-RHIN

Président : Professeur P. TAGLANG

Professeurs :

P.	TAGLANG.....	T.	Physique
J.B.	DONNET.....	T.T.P.	Chimie Physique
R.	WEY.....	T.T.P.	Chimie
G.	PERNY.....	T.	Physique
H.	DANAN.....	P.S.C.	Physique
G.	SUTTER.....	P.S.C.	Physique Electronique
J.	STREITH.....	P.S.C.	Chimie

Maîtres de Conférences :

Mme	Ch. WINTER.....	Physique
J.	FAURE.....	Chimie Physique
R.	MANQUENOUILLE.....	Physique
G.	METZGER.....	Electronique
Fr.	SCHMITT.....	Physique
J.	MARTINET.....	Mathématiques
N.	SCHIFFMANN.....	Mathématiques
R.	BEYER.....	Litt. Franç.
R.	STEIN.....	Physique (chargé d'Ens.)
B.	LAVILLE ST-MARTIN.....	Physique (chargé d'Ens.)
J.	FULL.....	Allemand
M.	THOM.....	Litt. Franç.

Secrétaire général : ROCHE

I N T R O D U C T I O N

Depuis longtemps, les résines polyester insaturées réticulées par du styrène sont employées pour la confection de panneaux stratifiés,de vernis ou d'enrobages divers. Au cours de leurs utilisations normales, ils se détériorent rapidement comme la plupart des matières plastiques, ce qui limite leur emploi, notamment dans l'industrie du bâtiment, et les empêche de concurrencer efficacement les matériaux traditionnels. Une bonne connaissance des mécanismes du vieillissement naturel serait donc fort utile pour essayer de remédier à cet inconvénient.

Le vieillissement naturel est un phénomène très complexe, car il est le résultat de l'action simultanée de tous les agents atmosphériques, c'est-à-dire la lumière, les alternances de température, l'oxygène, l'eau, les impuretés de l'air etc...

Son étude, pour la mise au point de tests de vieillissement et pour la recherche de formules plus résistantes, peut être effectuée à l'aide d'expositions faites soit directement à l'extérieur, soit dans des simultateurs genre "Weatherometer" ou "Xénotest" dont le rôle est de cumuler les facteurs de dégradation le plus fidèlement

possible, tout en exaltant leurs intensités pour augmenter les vitesses de réaction.

Mais la recherche des mécanismes fondamentaux du vieillissement nécessite la séparation de tous les facteurs de dégradation. Il faut commencer par la lumière, car en son absence, les phénomènes de vieillissement sont pratiquement inéxistants. Les réactions d'initiation sont en majeure partie dues à une photolyse du polymère et de ses impuretés, photolyse qui dépend de la longueur d'onde. L'emploi d'une lumière aussi monochromatique que possible, dont on fait varier la longueur d'onde, est indispensable. La présence d'oxygène modifiant la photolyse, il faut ensuite étudier la photoxydation, et l'extrapoler aux faibles intensités, car à la surface de la terre, l'énergie solaire est relativement faible. Alors seulement les autres paramètres pourront être superposés : température, impuretés atmosphériques etc...

o o
o

La lumière est un rayonnement électromagnétique caractérisé par sa longueur d'onde. A la surface de la terre, sous nos latitudes, celle-ci varie de 1 500 nm environ, domaine de l'infrarouge, à 300 nm pour l'ultraviolet moyen (figure 1).

L'énergie de la lumière est quantifiée et fonction de la longueur d'onde, ce qu'exprime la loi d'équivalence d'EINSTEIN :

$$E = \frac{h\,c}{\lambda}$$

E = énergie
h = constante de PLANCK
c = vitesse de la lumière
λ = longueur d'onde

Si l'énergie d'un Einstein (un Einstein est une mole de photons) est exprimée en kilocalories, et la longueur d'onde en nanomètres, la loi d'équivalence s'écrit :

$$E = \frac{2{,}85\ 10^{4}}{\lambda}$$

Le rayonnement le plus énergétique reçu à la surface de notre planète correspond à une énergie d'environ 95 kcal/E (300 nm), qui est très voisine de celle des liaisons des molécules organiques. L'énergie de quelques liaisons atomiques courantes dans les polymères, et la longueur d'onde maximum de rupture dans la formation de radicaux libres sont résumées par la figure 2 et le tableau 1.

C'est pourquoi l'absorption d'énergie photochimique peut entraîner la rupture de certaines liaisons et la formation de radicaux libres. Le comportement de ces radicaux conditionne ensuite l'évolution de la photolyse. Il dépend beaucoup du milieu rigide ou fluide dans lequel se fait la réaction, ainsi que d'un grand

nombre de facteurs : la température, la présence d'oxygène et d'impuretés dans le polymère.

Rappelons les deux lois fondamentales de la photochimie :

- la loi de GROTTHUS - DRAPER :
  seule la lumière absorbée peut être chimiquement active.
- la loi de STARK - EINSTEIN :
  chaque molécule intervenant dans un processus photochimique ne peut absorber qu'un seul photon.

L'absorption des quanta ultraviolets se fait par certaines liaisons et conduit à une excitation électronique de la molécule (1).

A l'état fondamental, la plupart des molécules organiques sont sur un niveau d'énergie singulet, car leurs électrons sont appariés. Par absorption d'un photon, leur énergie croit et elles passent sur un niveau singulet excité. Le retour à l'état fondamental stable peut se faire de différentes manières : réémission d'un photon (fluorescence), dégagement de chaleur . Il peut aussi y avoir passage intermédiaire par l'état triplet excité, dont l'énergie est un peu inférieure à celle de l'état singulet excité ; l'état triplet correspond au cas où deux électrons ne sont pas appariés et ont des spins parallèles. La désexcitation se fait par émission de lumière (phosphorescence), ou par dégagement de chaleur. Si le niveau excité singulet ou triplet, a une énergie suffisante, il peut y avoir rupture de la liaison. Le processus de dissociation est relativement long et entre en compétition avec tous les autres phénomènes de désexcitation. Sa probabilité est plus grande à partir d'un état triplet dont la durée de vie est plus longue que celle d'un état singulet.

o o
o

Beaucoup de travaux publiés sur le vieillissement des résines polyester insaturées réticulées par du styrène sont en fait des constats de l'évolution de propriétés physiques et chimiques, en vue d'éprouver des produits plus résistants. Notre but a été d'essayer de dépister les mécanismes réactionnels à l'origine des modifications de ces propriétés.

Etant donné la complexité des polyesters insaturés et du vieillissement naturel, nous nous sommes limités à la toute première étape d'une étude systématique du vieillissement : la photolyse et la photoxydation sous forte intensité de résines de compositions courantes dans les applications industrielles.

La bonne connaissance du matériau est un préalable indispensable à toute étude de ce genre. C'est pourquoi nous avons polycondensé nous-même les polyesters insaturés de base, qui ont ensuite été dilués par du styrène et copolymérisés par nos soins. Cela nous a permis d'éviter les nombreux additifs des produits commerciaux, et de bien préciser les conditions de préparation (absence d'oxygène, température de polycondensation etc...), car tous ces paramètres ont une incidence sur la tenue à la lumière des produits finis.

Pour effectuer les dégradations, nous nous sommes placés dans les conditions suivantes : éprouvettes transparentes sous forme de lames à faces parallèles, emploi d'une lumière monochromatique de forte intensité, température ambiante (20° C ± 3° C), atmosphère contrôlée ou air libre. Le choix de la longueur d'onde d'irradiation, 313 nm, a été guidé par trois impératifs : elle doit faire partie du spectre solaire (pour rendre compte des phénomènes dus au vieillissement naturel), ainsi que du spectre d'absorption du polymère en vertu de la loi de GROTTHUS-DRAPER, et elle doit correspondre à une bande intense de la lampe à vapeur de mercure haute pression. Pour éviter les effets de peau dus à une absorption complète de la radiation, et pour permettre une comparaison entre des polymères de composition différente , la transparence des éprouvettes avant irradiation est constante et voisine de 0,60 à 313 nm, longueur d'onde d'irradiation.

Les méthodes d'investigation habituellement employées pour l'étude des polymères sont inutilisables dans le cas des polyesters insaturés, car la réticulation tridimensionnelle les rend insolubles dans tous les solvants. En particulier, les mesures de masse moléculaire, de taux de réticulation, la détermination et le dosage chimique de fonctions portées par le réseau macromoléculaire sont impossibles. Seules les méthodes spectroscopiques sont exploitables pour l'analyse des modifications subies par le polymère. Nous les avons largement utilisées pour notre étude, en particulier :

- la spectroscopie d'absorption visible et ultraviolette
- la spectroscopie d'absorption infrarouge
- la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique.

Des renseignements supplémentaires sur les mécanismes de photodégradation peuvent être déduits de l'identification et du dosage de produits de faible masse moléculaire, formés au cours de l'irradiation, ce qui a été réalisé par chromatographie en phase gazeuse.

o o

o

Le présent exposé est divisé en deux parties :

La première partie, préparation des polyesters :

Ch. 1 Etude bibliographique de la structure des polyesters.

Ch. 2 Préparation des éprouvettes de polyester.

Ch. 3 Etude des propriétés des polyesters synthétisés.

La seconde partie, photodégradation des polyesters :

Ch. 1 Etude bibliographique du vieillissement des polyesters.

Ch. 2 Conduite des essais.

Ch. 3 Résultats obtenus.

Ch. 4 Discussion des résultats.

Deux annexes sont jointes :

Annexe 1. Partie expérimentale.

Annexe 2. Etude mathématique de l'effet de filtre interne dû à l'apparition de photoproduits colorés lors de l'irradiation monochromatique d'un milieu rigide (polymère).

1ère PARTIE

PREPARATION

DES POLYESTERS INSATURES

CHAPITRE I

STRUCTURE DES POLYESTERS INSATURES RETICULES PAR DU STYRENE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. DESCRIPTION.

Les polyesters insaturés réticulés par du styrène sont des polymères thermo-durcissables, dont la fabrication comporte trois stades :

a. La polycondensation d'un diol avec un ou plusieurs diacides dont l'un au moins est insaturé. Le résultat de cette étape, un polymère thermoplastique de faible masse moléculaire, environ 1000, est appelé *résine masse* ou plus simplement *POLYCONDENSAT*.

Les matières premières les plus utilisées pour l'élaboration de produits industriels sont l'anhydride maléique comme diacide insaturé, l'anhydride phtalique ou ses dérivés comme autre diacide, et le propylène glycol ou l'éthylène glycol comme diol .

b. La dissolution du polycondensat dans du styrène protégé, en vue des manipulations et du stockage. Il s'agit alors de *résine diluée* ou *DILUAT*.

c. Le durcissement, réalisé par copolymérisation radicalaire entre le solvant et les doubles liaisons du polycondensat. Elle est généralement initiée par la décomposition d'un peroxyde, à chaud, ou à température ordinaire en présence d'un accélérateur.

La copolymérisation s'effectue directement dans un moule, pour obtenir l'objet ou l'éprouvette dont nous appellerons la matière *polyester* ou *COPOLYMERISAT*.

N.B. Nous réservons le terme "copolymère" à la chaîne macromoléculaire résultant de la copolymérisation.

1.2. STRUCTURE DES COPOLYMERISATS . ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

1.2.1. Caractéristiques des polycondensats.

Il a été montré par polarographie (3) (4),et par spectroscopie infrarouge (5), qu'au cours de la polycondensation en masse à des températures supérieures à 160° C, les esters maléiques s'isomérisaient partiellement en esters fumariques. Le taux d'isomérisation, qui dépend de la température,de la méthode de polycondensation et de la nature du diol, varie de 60 à 90 %.

1.2.2. Copolymérisation.

Il est connu depuis longtemps (6) (7) (8) , que les fonctions insaturées fumariques des "résines masse" copolymérisent avec le styrène. Une longue étude de HAMANN et ses collaborateurs (9 à 17) ainsi que de ZVONAR (18),menée par hydrolyse des copolymérisats a montré qu'il ne se formait jamais de polystyrène libre, et que la composition du copolymère dépendait de la proportion molaire de styrène engagée dans le diluat. Quand le rapport molaire de la quantité de styrène sur celle des fonctions fumarates devient supérieur à trois, cet auteur constate que le taux de réaction des unités fumariques a atteint son maximum et ne dépasse pas 0,6, alors que même pour de faibles valeurs de ce rapport, 0,3 , le taux de réaction du styrène est voisin de 1 (voir figure 3).

L'utilisation de modèles, comme le fumarate de diéthyle (6) (7) (15), a permis de constater que la réactivité des unités fumariques vis à vis du styrène n' est modifiée ni par la nature du diol, ni par celle de l'autre diacide, ni par le degré de polymérisation du polycondensat, et que la loi de MAYO peut être appliquée.En utilisant les constantes de copolymérisation du styrène r_S, et des esters fumariques r_F, il a été vérifé (15) qu'il existe une composition azéotrope de copolymérisation, pour laquelle la composition du copolymère formé reste constante jusqu'à des taux de transformation élevés, et égale à la composition du diluat. Le rapport molaire styrène sur fumarate est alors de 1,35. On a aussi montré que les doubles liaisons maléiques ne copolymérisent pas.

A l'aide des techniques suivantes : viscosité, dilatométrie (19), analyse thermique (20,21), diffusion de la lumière (22), spectroscopie infrarouge (23), spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (24), propriétés mécaniques et taux de gonflement (16), il a été constaté que le durcissement se déroule en trois étapes. FUNKE (16) en a donné la description suivante :

a. La première étape, où la viscosité et la température restent faibles, se poursuit jusqu'au point de gel. A ce stade, il se forme des macromolécules fortement ramifiées par les chaînes de polycondensat, qui croissent jusqu'à la créaction d'un réseau tridimensionnel.

b. La seconde étape, exothermique, où la température, la vitesse de copolymérisation et la viscosité augmentent rapidement, est caractérisée par une fixation des macroradicaux en croissance sur le réseau macromoléculaire,diminuant ainsi les possibilités

de terminaison par recombinaison, et favorisant les réactions de transfert.

c. Durant la troisième étape, qui débute aux grands taux de conversion, on observe une diminution de la vitesse de réaction liée à la grande viscosité du milieu. La réactivité des doubles liaisons restantes, piégées dans le réseau, diminue fortement par rapport à celle du styrène qui conserve une partie de sa mobilité. Si la teneur en styrène du diluat est supérieure à celle de l'azéotrope de copolymérisation, les copolymères formés durant cette étape contiendront plus de styrène. La réaction s'arrête lorsque tout le styrène est consommé, et les doubles liaisons restantes ne peuvent plus réagir pour des raisons stériques, même si la quantité de styrène est très grande. Lorsque la composition du diluat est inférieure à celle de l'azéotrope, au début de cette étape, la majeure partie du styrène est déjà consommée et le copolymère formé à ce moment là contient très peu de styrène.

CHAPITRE II

PREPARATION ET ANALYSE DES EPROUVETTES DE POLYESTER

Nous avons préparé quatre copolymérisats, que nous avons dénommés A1 , A2 , A3 et B2. Ils sont obtenus à partir de deux "résines masse" A et B, selon trois méthodes de durcissement, 1,2 et 3 que nous allons décrire succinctement.

2.1. POLYCONDENSATION.

Les mélanges A et B décrits dans le tableau 2 , ont été polycondensés à 190° C, dans un appareillage de verre, en l'absence de toute trace d'oxygène, l'eau de la réaction étant éliminée sous forme de mélange azéotropique benzène-eau par distillation et retour en continu de benzène rajouté préalablement au milieu réactionnel. La dilution à 100° C, dans du styrène fraîchement distillé sous azote et protégé, suit immédiatement la fin de la polycondensation, après l'évacuation des monomères et du benzène résiduels par mise de l'appareillage sous vide.

Tableau 2. Composition des mélanges utilisés pour la synthèse des polycondensats A et B .

	Monomères	Proportions molaires
Polycondensat A	MA - PA - 1,2 PG	1 - 1 - 2,2
Polycondensat B	MA - PA - NPG	1 - 1 - 2,2

Légende du tableau 2.

MA anhydride maléique
PA anhydride phtalique
1,2 PG propylène glycol
NPG néopentyl glycol
Polycondensat A maléophtalate de propylène glycol
Polycondensat B maléophtalate de néopentyl glycol

Remarque : En raison de la nature de ce travail, nous avons choisi de nous en tenir à la nomenclature courante, et nous dirons propylène glycol au lieu de propane diol-1,2 et néopentyl glycol au lieu de méthyl(2,2) propandiol-1,3.

2.2. COPOLYMERISATION : FABRICATION DES EPROUVETTES.

2.2.1. Modes de copolymérisation.

Les copolymérisations effectuées directement dans le moule ont été initiées par la décomposition du peroxyde de benzoyle introduit à l'état solide dans le diluat à raison de 1 % en poids.

Trois modes de décomposition du peroxyde 1,2 et 3 ont été utilisés. Ils sont exposés dans le tableau suivant :

Tableau 3 . Modes de copolymérisation

Dénomination	Mode de copolymérisation
1	Chauffage à 80° C
2	Chauffage à 80° C + recuit à 130° C
3	En présence de 0,2 % DMA à température ordinaire

Légende du tableau

DMA diméthylaniline fraîchement distillée sous azote.

2.2.2. Forme des éprouvettes et moule utilisé.

Les éprouvettes sont des lames à faces parallèles, dont la transparence est d'environ 0,60 ± 0,5 à la longueur d'onde d'irradiation, 313 nm. Les épaisseurs étant très faibles, environ 0,01 cm, il s'agit en fait de films obtenus par copolymérisation entre deux plaques de verre qualité glace, polies et trempées, séparées par un joint de caoutchouc fluoré "Viton" ou de polychlorure de vinyle plastifié (figure 65). Le film ainsi préparé à l'intérieur de cette cavité, a l'épaisseur du joint, et présente une surface d'une excellente qualité optique reproductible (coefficient de réflexion constant).

2.3. TABLEAU RECAPITULATIF DES COPOLYMERISATS ETUDIES.

Tableau 4. Composition des copolymérisats synthétisés.

Copolymérisat	Polycondensat	Mode de copolymérisation
A1	MA-PA-1,2PG	80° C
A2	MA-PA-1,2PG	80° C + recuit 130° C
A3	MA-PA-1,2PG	0,2 % DMA 20° C
B2	MA-PA-[illegible]PG	80° C + recuit 130° C

CHAPITRE III

ETUDE DES POLYESTERS AVANT IRRADIATION

3.1. ETUDE DES POLYCONDENSATS.

3.1.1. Techniques utilisées.

3.1.1.1. Résonance magnétique nucléaire.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des polycondensats A et B en solution dans de l'acétone deutérée, reproduits sur les figures 4 ont été réalisés à l'aide d'un appareil VARIAN A 60-A.

Les attributions des bandes de résonance , mentionnées en légende de ces figures sont conformes aux indications de la FRANCAISE DES MATIERES COLORANTES* . Il est possible de distinguer et de doser les protons portés par les noyaux phtaliques, les esters fumariques, maléiques, les groupements méthyle des diols, les fonctions hydroxyle, les carbones porteurs des fonctions alcool primaire et secondaire estérifiés ou non.

3.1.1.2. Chromatographie sur gel perméable*.

Les chromatogrammes des figures 5 ont permis le calcul des masses moléculaires en nombre $\overline{M}_n$, en masse $\overline{M}_w$, l'indice de polydispersité $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, et d'évaluer le degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DP}_n$.

*Nous remerçions particulièrement Monsieur ZALMANSKI pour l'aide importante qu'il nous a apportée dans ces domaines.

3.1.1.3. Acidimétrie en milieu tétrahydrofuranne.

Nous avons dosé directement la quantité de groupements terminaux acides en milieu solvant tétrahydrofuranne (41).

3.1.1.4. Chromatographie en phase gazeuse.

Quelques impuretés de faible masse moléculaire peuvent être extraites des polycondensats A et B. Parmi celles-ci, nous avons identifié et dosé de l' acétone dans le polycondensat A, mais nous avons constaté l'absence de benzène, de diol et de benzaldéhyde. Les résultats obtenus sont résumés plus loin, dans le tableau 8 (page 27).

3.1.1.5. Spectroscopie d'absorption infrarouge.

La spectroscopie infrarouge a révélé la présence de traces d'anhydride phtalique et d'anhydride maléique non polycondensés (bandes d'absorption à 1 850 , 1 790 et 1 780 cm^{-1} visibles sur la figure 6. (2). Remarquons aussi à 1 650 cm^{-1} la bande d'absorption correspondant à une vibration d'élongation des doubles liaisons fumariques, qui sera utilisée pour le dosage de cette fonction dans les copolymérisats.

3.1.2. Structure des polycondensats.

Les résultats obtenus à l'aide des techniques précédentes sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 5. Caractéristiques des polycondensats A et B

A Caractéristiques générales.	A	B
-Masse moléculaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$	1 000	1 480
-Indice de polydispersité $\overline{M}_w/\overline{M}_n$	1,7	1,75
-Proportions molaires (partie phtalique - parties maléique et fumarique - partie diol	1-1-2,1	1-1,3-2,5
-Degré de polymérisation moyen $\overline{DP}_n$	2,8	2,5
-Concentration en noyaux phtaliques moles par g de polycondensat.	$2,6\ 10^{-3}$	$1,9\ 10^{-3}$
B Partie insaturée.		
-Concentration diesters fumariques moles par g de polycondensat.	$2,2\ 10^{-3}$	$1,93\ 10^{-3}$
-Concentration diesters maléiques moles par g de polycondensat.	$8,2\ 10^{-5}$	$6,8\ 10^{-4}$
-Concentration diesters réticulés	$3,4\ 10^{-4}$	$5\ 10^{-5}$
-Taux isomérisation doubles liaisons	0,84	0,74
-Taux réticulation	0,13	0,02
C Groupements terminaux.		
-Concentration fonctions acides moles/g Pcond	$7,2\ 10^{-4}$	$5,3\ 10^{-4}$
-Indice acide mg KOH/g Pcond	40,5	29,5
-Concentration fonctions alcool primaire mole par g de polycondensat.	$4,2\ 10^{-4}$	$8,25\ 10^{-4}$
-Concentration fonctions alcool secondaire moles par g de polycondensat.	$8,4\ 10^{-4}$	-

-Rapport fonctions alcool sec / alcool prim	2	-
-Taux fonctions acides non estérifiées	0,07	0,05
-Taux fonctions alcool non estérifiées	0,12	0,08
D Impuretés	MA-PA Acétone	MA-PA

On peut constater que les caractéristiques des polycondensats sont relativement voisines de ce que l'on pouvait attendre. Il faut cependant signaler une forte réticulation du polycondensat A (13 % de groupes insaturés sont réticulés), et la disparition d'anhydride phtalique (23 %) pendant la polycondensation de la résine masse B, les proportions molaires, partie phtalique - partie d'origine maléique étant (1 - 1,3) après polycondensation,contre (1 - 1) dans le mélange initial.

Les masses moléculaires des résines masse sont faibles, car les degrés de polymérisation moyens en nombre $\overline{DP}_n$, nombre de séquences P-G-F-G par molécule, (P représentant la partie phtalique, G la partie glycol, F la partie fumarique) montrent qu'en moyenne, une molécule comporte cinq unités diacide pour six unités diol.

3.2. ETUDE DES COPOLYMERISATS.

Les copolymérisats sont insolubles et infusibles. Nous avons surtout exploité les méthodes spectroscopiques, car elles sont faciles à mettre en oeuvre. Nous nous sommes plus particulièrement étendus sur l'étude spectroscopique ultraviolette à 313 nm, la longueur d'onde d'irradiation.

3.2.1. Etude spectroscopique à 313 nm.

3.2.1.1. Détermination des coefficients de réflexion.

Méthode : Soit T_1 la transparence de deux éprouvettes placées l'une derrière l'autre, dans le faisceau analyse d'un spectrophotomètre, l'air étant utilisé en référence. Soit T_2 la transparence de ces deux mêmes éprouvettes lorsqu'elles sont accolées par un liquide transparent ayant même indice de réfraction que les éprouvettes. Le coefficient de réflexion ρ est donné par la relation :

$$\rho = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Résultats : Les coefficients de réflexion mesurés en utilisant du bromobenzène varient peu avec la longueur d'onde et sont égaux à $1-T_{550}$, T_{550} étant la mesure directe de la transparence des copolymérisats à 550 nm, longueur d'onde à laquelle ils sont transparents. Les coefficients de réflexion sont voisins de 0,1, ne dépendent ni du mode de copolymérisation, ni de la composition du diluat, mais varient avec l'état de surface du moule employé.

Remarque : Toutes les transparences T que nous donnerons au cours de cet exposé, sont calculées à partir des transparences mesurées T_{mes} dont on déduit la partie réfléchie à l'aide de la relation :

$$T = \frac{T_{mes}}{1-\rho} = \frac{T_{mes}}{T_{mes\ 550\ nm}}$$

3.2.1.2. Vérification de la loi de LAMBERT BEER.

Loi de LAMBERT BEER.

La lumière absorbée, -dI, par un corps en solution diluée dans un solvant transparent est proportionnelle à l'intensité incidente I,

au coefficient d'absorption α, et au nombre de molécules dn du produit absorbant présent dans une tranche d'épaisseur dx.

$$- dI = \alpha I \, dn$$

Si la tranche est suffisamment fine pour que l'on puisse considérer la concentration uniforme, pour une surface unité,

$$dn = c\,dx$$

La loi de LAMBERT BEER sous sa forme différentielle est alors :

$$dI = -I\alpha \; c \; dx$$

Si la concentration est indépendante de l'épaisseur, cas des solutions homogènes, cette relation peut être intégrée sur une épaisseur ℓ finie :

$$D = \log_{10} \frac{I_o}{I} = \varepsilon \, c \, \ell$$

où D = densité optique

I_o = intensité incidente

I = intensité sortante

$\varepsilon = \frac{\alpha}{2,3}$ = coefficient d'extinction

ℓ = épaisseur

c = concentration en moles/l

Dans le cas de mélanges, la loi est additive :

$$dI = -I \, (\alpha_1 \, dn_1 + \alpha_2 \, dn_2 + \ldots)$$

$$D = (\varepsilon_1 \; c_1 + \varepsilon_2 \, c_2 + \ldots) \, \ell$$

La loi de LAMBERT BEER peut être étendue aux solutions concentrées et aux solides sous certaines réserves, lesquelles portent surtout sur le coefficient d'extinction qui varie alors, parfois, avec la concentration et la rigidité du milieu.

Remarque : Comme pour les transparences, les valeurs des densités optiques seront données par la relation :

$$D = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{1-\rho}{T_{mes}}$$

Vérification : Dans le cas de polyesters solides, dont les entités absorbantes sont mal connues, nous avons vérifé la Loi de LAMBERT BEER selon le paramètre épaisseur. La figure 7 montre que la densité optique est une fonction linéaire de l'épaisseur pour tous les copolymérisats. La pente de la droite, que nous appellerons a , *densité optique linéaire* est une caractéristique du copolymérisat.

$$a = \frac{D}{\ell} = \Sigma \varepsilon_i c_i$$

ε_i étant les coefficients d'extinction et c_i les concentrations respectives des chromophores responsables de l'absorption.

Les densités optiques linéaires mesurées sont portées dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Valeurs, en cm^{-1}, des densités optiques linéaires des copolymérisats A1 , A2 , A3 et B2.

	A1	A2	A3	B2
a	27	40	120	25

Remarquons que la représentation de la densité optique mesurée D_{mes} en fonction de l'épaisseur,ne passe pas par l'origine,et permet une vérification du coefficient de réflexion.

3.2.1.3. Recherche des chromophores responsables de l'absorption à 313 nm.

Les seuls chromophores connus, qui soient à priori responsables de l'absorption des copolymérisats, sont les esters (bande n π^*). Ils sont de quatre sortes :

- les phtalates
- les succinates (fumarates copolymérisés)
- les fumarates résiduaires
- les maléates.

Dans le diluat non copolymérisé, où les succinates mis à part, se trouvent les mêmes esters, nous avons vérifé qu'il n'y avait pas d'autres entités absorbantes,car la somme des densités optiques linéaires calculées à l'aide de coefficients d'extinction moyens des quatre types d'esters,déterminés en solution dans du styrène et du succinate de diméthyle, à l'aide d'esters de diméthyle, diéthyle, dipropyle, diisopropyle, et dibutyle, correspond aux densités optiques linéaires des polycondensats mesurées dans les mêmes conditions.

Par contre, dans le cas des copolymérisats, le bilan théorique basé sur les mêmes coefficients d'extinction et les concentrations probables des différentes fonctions* , est nettement inférieur aux valeurs réelles mesurées : 2,3 cm^{-1}, au lieu de 27 cm^{-1} pour A1. Même si la copolymérisation ne faisait intervenir qu'une infime partie des esters fumariques, les chromophores les plus puissants (ce qui n'est pas le cas),le bilan théorique ne pourrait excéder 12 cm^{-1}.

* Nous reviendrons dans ce chapître sur la détermination de ces concentrations.

Tableau 7. Bilan théorique de l'absorption du copolymérisat A1 (a = 27)

	Phtalates	Succinates	Fumarates	Maléates
ε_i l/mole cm.	0,2	0,02	7	0,5
c_i moles/l	2	0,8	0,2	0,05
$a_i = \varepsilon_i c_i$ cm^{-1}	0,4	0,16	1,4	0,25
$a = \Sigma \varepsilon_i c_i$ cm^{-1}	2,3			

Il faut en conclure, soit que le milieu solide est à l'origine d'une exaltation des coefficients d'extinction des fonctions ester absorbantes, soit que la copolymérisation a introduit des chromophores supplémentaires.

3.2.2. Recherche des impuretés de faible masse moléculaire.

Les polyesters insaturés réticulés par du styrène comportent un grand nombre d'impuretés extractibles par broyage en présence de chlorure de méthylène ou de tétrahydrofuranne. Parmi celles ci, nous avons retrouvé de l'acétone, et identifié du styrène libre, de l'éthylbenzène, du benzaldéhyde et de l'oxyde de styrène.

Les dosages effectués par chromatographie en phase gazeuse sont résumés dans le tableau 8. On notera que la quantité de styrène libre présente dans les diluats et dans les copolymérisats

insuffisamment réticulés évolue avec la durée de stockage (figures 8 et 9).

Tableau 8. Concentration, en moles par litre de copolymérisat ou de diluat, des impuretés de faible masse moléculaire identifiées.

	Acétone	Ethylbenzène	Styrène	Benzaldéhyde
Diluat A	$1,4\ 10^{-3}$	$1,15\ 10^{-3}$	dépend de la durée de stockage (fig. 8)	absent
Copolymérisat A1	$8\ 10^{-4}$	$1,2\ 10^{-3}$	dépend de la durée de stockage (fig. 9)	$6\ 10^{-4}$
Copolymérisat A2	$4\ 10^{-4}$	$1,2\ 10^{-3}$	$6\ 10^{-4}$	$2,5\ 10^{-3}$
Copolymérisat A3	$1,5\ 10^{-3}$	$1,2\ 10^{-3}$	dépend de la durée de stockage (fig. 9)	$5\ 10^{-4}$
Diluat B	absent	$1,2\ 10^{-3}$	dépend de la durée de stockage (fig. 8)	absent
Copolymérisat B2	absent	$1,15\ 10^{-3}$	$4\ 10^{-4}$	$3\ 10^{-3}$

L'étude de ce tableau nous suggère les remarques suivantes :

1. La concentration en éthylbenzène est constante. Il s'agit d'une impureté introduite avec le styrène,qui a été utilisée pour tester la méthode d'extraction.

2. L'acétone provenant de la polycondensation de la résine masse A est intégralement conservée durant une copolymérisation à température ordinaire (A3), mais diminue à chaud (A1 et A2).

3. La quantité de styrène libre du diluat diminue au cours du stockage (figure 8), même à une température de 5° C.

4. La quantité de styrène libre, importante dans les copolymérisations incomplètes (A1 et A3),n'est pas stable et diminue pendant le stockage des éprouvettes, soit par migration et évaporation, soit du fait de la poursuite de la copolymérisation (figure 9).

5. Un recuit à 130° C fait disparaître la quasi totalité du styrène libre, mais provoque un début de dégradation thermique dénoncé par la présence de benzaldéhyde.

3.2.3. Spectroscopie d'absorption infrarouge.

Par spectroscopie infrarouge, nous avons retrouvé la présence d'anhydridesphtalique et maléique (bandes à 1 850 , 1 790 et 1 780 cm^{-1}), de styrène libre (1 630 , 1 000 et 920 cm^{-1}). Nous avons aussi mis en évidence la présence de doubles liaisons fumariques résiduaires (1 650 cm^{-1}) (2), que nous avons pu doser approximativement en prenant la bande d'absorption de 1 600 cm^{-1} comme étalon interne (bande d'absorption caractéristique des noyaux phényle).

Les concentrations approximatives en doubles liaisons fumariques c_F ainsi déterminées, sont reportées dans le tableau suivant :

Tableau 9. Concentration approximative en doubles liaisons fumariques résiduaires dans les copolymérisats A1 , A2 et A3.

	A1	A2	A3
c_F moles/ l	0,2	0,2	0,4

3.3. DESCRIPTION DES COPOLYMERISATS.

Ne pouvant étudier directement les autres groupes fonctionnels des copolymérisats, nous avons transposé les résultats de l'analyse des polycondensats, en tenant compte des variations de volume dues à la dilution et au retrait à la copolymérisation.

Tableau 10. Concentrations en moles par litre des principales fonctions des copolymérisats.

	A	B
Noyaux orthophtaliques	1,95	1,43
Noyaux styrène	3,9	4
Diols diestérifiés	3,3	2,55
Doubles liaisons fumariques libres et copolymérisées	1,65	1,45
Doubles liaisons maléiques	0,062	0,51
Doubles liaisons réticulées au cours de la polycondensation.	0,245	0,037
Fonctions acides	0,54	0,40
Fonctions alcool primaire	0,315	0,62
Fonctions alcool secondaire	0,63	-

Etant donné la faible masse moléculaire des polycondensats, le petit nombre de points de réticulation possible par molécule de polycondensat (trois ou quatre en moyenne), le réseau tridimensionnel que constituent les copolymérisats peut être décrit de la manière suivante : les molécules de copolymère de grande masse moléculaire sont reliées entre ellespar des pontages qui peuvent contenir plusieurs glycols diéstérifiés, et plusieurs diacides parmi lesquels il y a des fumarates non copolymérisés.

Du fait que les points de réticulation ne se situent jamais en bout de chaîne, le réseau tridimensionnel contient un grand nombre de branchements plus ou moins longs dont les extrémités sont, soit des fonctions acides, soit des fonctions alcool.

Dans les copolymérisats de type A, par exemple, une fonction ester sur sept environ est à l'origine d'un branchement, dont l'extrémité a 36 % de chance d'être acide, 42 % alcool secondaire ou 22 % alcool primaire.

Le nombre de molécules de styrène par points de réticulation étant d'environ 2, en l'absence de polystyrène libre dans tous les cas selon les données bibliographiques, et un recuit n'entraînant pas de disparition notable de doubles liaisons fumariques, il faut admettre que le copolymérisat contient des séquences et des branchements polystyrène.

Le réseau contient aussi un grand nombre d'impuretés de faible masse moléculaire, parmi lesquelles nous avons identifié du styrène libre non copolymérisé, de l'acétone, du propanal, de l'éthylbenzène, du benzaldéhyde, de l'oxyde de styrène et des anhydrides non copolymérisés.

Ces produits sont, soit des impuretés introduites avec les monomères, soit des monomères résiduels, ou proviennent de la décompo-

sition du peroxyde de benzoyle, de réactions de transfert d'un début de dégradation thermique etc...

La figure 10 est la représentation théorique d'un copolymérisat de type A, dont la structure réelle probable est illustrée par la figure 11.

2ème PARTIE

PHOTODEGRADATION

DES POLYESTERS INSATURES

CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le vieillissement des polyesters insaturés réticulés par du styrène a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études, dont le but est la recherche de critères commodes du vieillissement, le test de formules particulières, la détection de la longueur d'onde d'irradiation la plus nocive en vue du choix du protecteur, l'étude systématique de l'influence des divers paramètres de synthèse sur la tenue au vieillissement.

Les modes d'irradiation vont de la lumière solaire aux simulateurs de conditions atmosphérique, fadéomètre, weatheromètre , lampe à arc etc...

Le vieillissement des polyesters se manifeste tout d'abord par une dégradation de leurs propriétés optiques : jaunissement intense et et altération du brillant des surfaces. On constate aussi une diminution des propriétés mécaniques, la disparition de l'adhérence verre/ résine, et la mise à nu des fibres de verre dans le cas de stratifiés. En présence d'oxygène, sous irradiation de forte intensité, on observe une augmentation de la concentration en groupements carbonyles.

Dans l'ensemble, seules les variations de propriétés optiques ont été prises en considération. En effet, les polyesters sont très utilisés sous la forme de panneaux transparents ou translucides, de vernis.

Diverses méthodes sont employées pour caractériser le jaunissement : HIRT (25,26) et DEAN (27) se contentent d'une simple colorimétrie, en

mesurant la densité optique à 440 nm. GÄHDE(28) emploie deux filtres colorés bleu et orange. LAUE(29) définit un facteur de jaunissement dans lequel interviennent les transmissions d'une éprouvette avant irradiation (T) et après irradiation (T') mesurées à trois longueurs d'ondes différentes : 420 , 560 et 680 nm.

$$G.F. = \frac{(T_{420} - T'_{420}) - (T_{680} - T'_{680})}{T_{560}} \quad 100$$

GRAY (30,31) et DEMMLER(32) emploient une méthode plus complexe, basée sur la représentation tridimensionnelle de la couleur.

VOIGT (33), par contre, s'est intéressé aux variations de transparence dans tout le spectre ultraviolet et visible, et il a établi que le spectre différentiel d'une éprouvette irradiée présentait un maximum d'absorption entre 300 et 350 nm.

La vitesse et la nature du jaunissement dépendent d'un grand nombre de facteurs : la lumière utilisée, la composition du copolymérisat, le mode de copolymérisation et les nombreux additifs que peut contenir une résine polyester.

DEAN (27) a montré qu'un rayonnement de longueur d'onde supérieure à 390 nm n'avait pas d'influence,et HIRT (25,26), par ses "spectres d'activation",(intensité du jaunissement en fonction de la longueur d'onde d'irradiation),a démontré que, dans le spectre solaire, la longueur d'onde la plus nocive se situait aux environs de 320 nm.

Les noyaux benzéniques (utilisation d'acide phtalique) l'emploi de composés autoextinguibles où l'utilisation de dérivés halogénés est indispensable, et l'existence de styrène libre due à une réticulation incomplète ont un effet néfaste sur la tenue à la lumière.

La nature du peroxyde utilisé pour initier les copolymérisations, a un rôle très réduit, alors que l'emploi d'un accélérateur peut être déterminant : les sels d'étain ont un léger effet stabilisant, alors que les sels de cobalt, et particulièrement les amines tertiaires, catalysent fortement les réactions de dégradation.

Si l'influence des différents paramètres sur le jaunissement a été étudiée en détail, on doit malheureusement constater que son origine n'est pas élucidée.

GAHDE(28) l'attribue à des produits de réaction chromophores, VOIGT(33) à la bande d'absorption $n\pi^*$ d'aldéhydes conjugués, HIRT (26) à des radicaux libres piégés, alors que GRAY (30,31) a montré que le jaunissement n'est pas en relation avec la teneur en fonctions carbonyles. En absence d'oxygène, il est plus intense, bien que la teneur en fonctions carbonyles soit faible.

Tous les auteurs observent une évolution du jaunissement à l'obscurité, mais alors que HIRT et DEAN constatent sa diminution, VOIGT et DEMMLER sont d'un avis contraire.

C'est pourquoi, dans une partie de ces travaux, nous avons essayé d'apporter notre contribution à la recherche de l'origine du jaunissement des polyesters, et à l'étude de son évolution à l'obscurité après irradiation.

CHAPITRE II

CONDUITE DES ESSAIS

2.1. CONDITIONS D'IRRADIATION.

La bande d'émission à 313 nm d'une lampe à vapeur de mercure moyenne pression a été isolée à l'aide de filtres interférentiels, ce qui nous a permis de disposer d'une lumière quasi monochromatique de forte intensité, environ 10^{-9} E/cm². s .

Les éprouvettes ont été exposées à température ordinaire, 20° ± 3°C, soit à l'air libre, soit dans une enceinte de quartz scellée, afin de contrôler l'atmosphère d'irradiation, air ou azote purifiés.

2.2. METHODES D'INVESTIGATION.

Les éprouvettes irradiées ont été étudiées par spectroscopie d'absorption ultraviolette, spectroscopie d'absorption infrarouge et spectroscopie de résonance paramagnétique électronique. Ces méthodes sont relativement faciles à mettre en oeuvre, et permettent l'établissement de cinétiques sur une seule éprouvette, éliminant ainsi les incertitudes dues aux inévitables différences d'épaisseur entre deux éprouvettes distinctes.

Les produits de faible masse moléculaire libérés au cours de la dégradation ont été identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse. Ce sont, soit des gaz qui se dégagent rapidement des

films, soit des composés moins volatils qu'il faut extraire après irradiation,par broyage des films en milieu solvant purifié spécialement : chlorure de méthylène, ou tétrahydrofuranne. La technique d'extraction sera décrite en détail dans la partie expérimentale. Chaque mesure conduit à la destruction de l'éprouvette ou de son atmosphère d'irradiation, d'où l'obligation d'exposer à chaque fois des éprouvettes différentes dont l'épaisseur peut varier légèrement, ce qui entraîne une certaine incertitude dans l'interprétation des résultats obtenus en faisant varier la durée d'irradiation. Aussi, pour établir des cinétiques, avons-nous pris soin de prélever dans le même film, des lots d'éprouvettes d'épaisseurs aussi voisines que possible.

Remarque : Toutes les irradiations, ainsi que les mesures citées dans ce mémoire, ont été répétées et, en particulier dans le cas de l'étude des produits de faible masse moléculaire, nous n'avons discuté que des résultats identiques, indépendants du solvant utilisé pour l'extraction : chlorure de méthylène ou tétrahydrofuranne.

2.3. CONDUITE DES IRRADIATIONS.

2.3.1. Irradiations à l'air libre.

Les copolymérisats A1 , A2 , A3 et B2 ont été irradiés à l'air libre, pendant des durées allant jusqu'à 750 heures (environ un mois).

Pour chaque copolymérisat, sur une même éprouvette, nous avons enregistré les variations des spectres d'absorption ultraviolet, visible et infrarouge. Les spectres ultraviolet sont de transparence, alors que les spectres infrarouge sont différentiels entre l'éprouvette exposée et une éprouvette non irradiée d'épaisseur très légèrement inférieure.

L'étude cinétique de la formation de composés de faible masse moléculaire, qui restent piégés dans le réseau, a été réalisée indépendamment de l'étude spectroscopique, sur des lots d'éprouvettes.

Les enregistrements des spectres ultraviolet, visible et infrarouge d'éprouvettes irradiées ont été poursuivis pendant plusieurs mois après la fin de l'irradiation. Les films irradiés pendant des durées variables sont conservés à l'obscurité, à l'air et à température ordinaire.

2.3.2. Irradiations en atmosphère contrôlée.

Le copolymérisat A1 seul a été exposé sous atmosphère contrôlée. Des irradiations ont été menées parallèlement sous air et sous azote purifiés, dans des conditions rigoureusement identiques : tube de quartz analogue, même temps de dégazage, exposition dans le même faisceau,de films de même épaisseur pendant les mêmes durées.

A la fin de chaque irradiation, l'atmosphère est prélevée et analysée par chromatographie en phase gazeuse, pour établir les cinétiques d'apparition des gaz formés.

Après ouverture sous azote de la cellule d'irradiation, les spectres d'absorption infrarouge et ultraviolet sont enregistrés sous azote. Puis, bien que rapide, leur évolution au contact de l'oxygène a été étudiée.

L'éprouvette est ensuite broyée en milieu solvant, comme dans le cas des irradiations à l'air libre, pour l'extraction et l'étude des composés de faible masse moléculaire, qui sont restés piégés dans le réseau macromoléculaire.

2.3.3. Etude par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.)

Nous avons constaté l'apparition de signaux de R.P.E. dans des films de copolymérisat A1 , A2 , A3 et B2 irradiés à température ordinaire, sous atmosphère d'azote purifié, directement dans le tube d'analyse en quartz.

La formation du signal au cours de l'irradiation, et sa stabilité après l'irradiation en atmosphère d'azote et en présence d'air, ont été étudiées.

CHAPITRE III

RESULTATS OBTENUS

3.1. SPECTROSCOPIE ULTRAVIOLETTE ET VISIBLE.

3.1.1. Spectre de transparence.

Le spectre de transparence d'un film de polyester irradié à température ordinaire à l'aide d'une lumière monochromatique de forte intensité de longueur d'onde 313 nm, se modifie au cours du temps d'irradiation. La figure 12 illustre ce phénomène, dans le cas d'une éprouvette de copolymérisat A1, d'épaisseur 0,0060cm. On constate qu'au cours du temps, la transparence diminue dans tout le spectre, et en particulier à 313 nm, la longueur d'onde d'irradiation. L'absorption de la lumière par un chromophore photosensible du copolymérisat est donc à l'origine de la formation d'un ou de plusieurs photoproduits colorés, qui,faisant écran à la lumière d'irradiation, forment un "effet de filtre interne".

3.1.2. Etude de l'évolution des spectres de transparence pendant l'irradiation.

Avant irradiation, une éprouvette est optiquement homogène et le copolymérisat qui la compose peut être caractérisé par sa *densité optique linéaire* a_o, qui a été définie à la page 24 .

A l'intérieur de l'éprouvette irradiée, il y a un gradient en intensité lumineuse, qui, du fait de la création d'un photoproduit coloré, conduit à une hétérogénéité optique dans l'axe de la lumière incidente. La densité optique linéaire n'est alors plus une grandeur caractéristique, car elle dépend de l'épaisseur et du temps.

3.1.2.1. Etude mathématique de l'effet de filtre interne en milieu rigide*.

Nous avons été amenés à rechercher une expression analytique de l'évolution de la densité optique d'un film d'épaisseur donnée, compte tenu de la disparition de l'un des chromophores présents, et de l'apparition d'un photoproduit coloré. Nous résumerons brièvement l'établissement de cette expression analytique qui est développée en annexe 2.

Les données de base, définitions différentielles de la loi de LAMBERT BEER, du rendement quantique Φ, et du rendement de formation du photoproduit k, permettent d'établir l'équation différentielle du deuxième ordre à deux variables de la concentration du photoproduit.

- Données de base :

$$(1) \qquad \frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = - I(x,t) \{ b + \alpha_p c_p(x,t) + \alpha c(x,t) \}$$

$$(2) \qquad \Phi = \frac{\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}}{\alpha_p c_p(x,t) \; I(x,t)}$$

* Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur BRIGNON, ainsi que Monsieur BALARD pour leur étroite collaboration.

$$(3) \quad -\frac{\partial c_p(x,t)}{\partial t} = k\,\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}$$

où $I(x,t)$ = intensité incidente sur la couche située à la profondeur x, au temps t.

α_p, c_p = respectivement coefficient d'absorption et concentration du chromophore,

α , c = respectivement coefficient d'absorption et concentration du photoproduit,

b = densité optique linéaire des produits absorbants du copolymérisat autres que le chromophore.

- Equation différentielle.

$$(6) \quad \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x\ \partial t} = -\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}\left[a_o + (\alpha - k\,\alpha_p)\,c(x,t) + \frac{R}{1 - Rc(x,t)}\,\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}\right] \qquad \text{avec } R = k/c_{po}$$

où a_o = densité optique linéaire initiale de copolymérisat.

c_{po} = concentration initiale en chromophore.

L'équation différentielle peut être intégrée par rapport au temps, mais l'intégration en fonction de l'épaisseur n'est pas possible. Néanmoins, on peut effectuer deux intégrations approchées, valables, l'une aux faibles degrés d'avancement, l'autre à réaction complète. Les deux expressions de la concentration en photoproduit obtenues sont reportées dans la loi de LAMBERT BEER différentielle, qui est intégrée en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette.

On définit deux fonctions de la densité optique et du nombre de photons incidents, $g(I_o t)$ et $G(I_o t)$ dont on calcule le développement limité au voisinage respectivement de zéro et de l'infini.

(13) $$g(I_o t) = \frac{D(I_o t) - D_o}{I_o t(1 - T_o)}$$ (15) $$G(I_o t) = \frac{D(I_o t) - D_o}{D_o}$$

où $D(I_o t)$ = densité optique prise au temps t,

$I_o t$ = nombre de photons incidents, (L'étude cinétique est plus commode en remplaçant la variable t par $I_o t$),

D_o = densité optique initiale,

T_o = transparence initiale.

On trace expérimentalement les fonctions g et G. Leur extrapolation, la première, g, à nombre de photons incidents nul, la seconde, G, à nombre de photons incidents infini, conduit aux valeurs numériques respectives f et F, dont la signification permet de relier entre elles par deux relations les cinq grandeurs caractéristiques du photoproduit et de sa formation.

(14) $$f = \Delta \Phi (\varepsilon - k\varepsilon_p)$$

(16) $$F = \Delta \frac{\varepsilon - k\varepsilon_p}{k\varepsilon_p}$$

où $\Delta = \frac{\varepsilon_p c_{po}}{a_o}$ fraction de densité optique efficace dans la création du photoproduit coloré.

Les grandeurs caractéristiques sont :

- Φ le rendement quantique de formation du photoproduit
- k le rendement de formation du photoproduit
- ε le coefficient d'extinction molaire du photoproduit
- ε_p le coefficient d'extinction molaire du chromophore
- c_{po} la concentration initiale du chromophore.

La signification du rapport f/F étant remarquablement simple, nous retiendrons les deux relations :

(18) $f/F = k\varepsilon_p \Phi$

(14) $f = \frac{\varepsilon_p \, c_{po}}{a_o} \Phi \, (\varepsilon - k\varepsilon_p)$

Les grandeurs f et F ne doivent pas dépendre de l'épaisseur de l'éprouvette, mais elles ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Pour rendre compte de l'évolution globale de la densité optique, elles doivent vérifier l'équation de la pente de la tangente à l'origine de la fonction $g(I_o t)$.

(17) $P = - 0{,}575 \; f^2 \{1 - T_o + \frac{1}{F} (1 + T_o) \}$

3.1.2.2. Application aux copolymérisats.

L'étude mathématique a été utilisée pour analyser l'évolution de la densité optique des copolymérisats A1 , A2 , A3 et B2. Si son application au copolymérisat A1 est directe, il n'en est pas de même pour les copolymérisats A2 , A3 et B2, où il faut effectuer une correction due à la présence de chromophores parasites très photosensibles.

3.1.2.2.a. Cas du copolymérisat A1 . Application directe de l'étude mathématique.

Sur les figures 13 et 14 , nous avons représenté les fonctions g et G, en fonction du nombre de photons incidents pour le copolymérisat A1. Si l'extrapolation à nombre de photons incidents nul de la fonction g est relativement facile, l'extrapolation à nombre de photons incidents infini de la fonction G est plus déli-

cate. La figure 15 montre que la difficulté peut être contournée* en extrapolant l'inverse de la fonction G, en fonction de l'inverse de la variable. Il s'agit alors d'une droite, dont l'extrapolation vers zéro détermine la valeur numérique 1/F.

Nous avons vérifié que f et F sont indépendants de l'épaisseur de l'éprouvette (en faisant varier cette dernière de 0,0013 à 0,015cm) et que, pour une éprouvette donnée, la pente de la tangente à l'origine de la fonction $g(I_o t)$ vérifie la relation (17).

Dans le cas de ce copolymérisat, l'étude mathématique de l'effet de filtre interne est donc directement applicable et nous sommes en droit de penser que les hypothèses formulées : disparition d'un chromophore photosensible liée à l'apparition d'un photoproduit coloré stable, avec des rendements chimiques et quantiques constants décrivent bien la réaction qui est à l'origine des variations de densité optique observées.

3.1.2.2.b. Cas des copolymérisats A2 , A3 et B2 . Présence d'un chromophore parasite très photosensible.

L'examen de l'évolution de la transparence d'une éprouvette de copolymérisat A2, comparée à celle d'une éprouvette de copolymérisat A1 (figure 16) montre que dans ce cas, le phénomène est plus complexe. Avant de décroître lentement selon une loi analogue, elle croît puis passe par un maximum.

Il faut admettre que l'on se trouve en présence d'un *chromophore parasite* du polymère qui, à l'inverse de celui que nous connaissons déjà, est très photosensible et disparaît rapidement.

* Nous remerçions Monsieur le Professeur FAURE pour cette intéressante suggestion.

Les variations de densité optique peuvent néanmoins être exploitées avec une précision d'autant plus grande que la durée de vie du chromophore parasite est plus courte, et que la quantité de lumière qu'il absorbe est faible par rapport à celle absorbée par le copolymérisat.

En utilisant la transparence d'une éprouvette de copolymérisat A1 comme guide (figure 16), il faut corriger le début de l'irradiation pour déterminer la valeur de la transparence initiale T'_o du copolymérisat A2 seul, débarrassé du chromophore parasite. Les valeurs numériques de T'_o et D'_o sont utilisées dans le calcul des fonctions g et G pour la détermination de f et F. La correction de transparence est justifiée, car une différence de 0,005 en transparence (erreur du spectrophotomètre) entraîne de grandes variations de la pente P de la tangente à l'origine de la fonction g, ainsi qu'on peut le constater sur la figure 17, où l'on a établi la pente P pour trois valeurs extrêmes de la transparence corrigée.

Les densités optiques initiales corrigées D'_o des copolymérisats A2 , A3 et B2, ainsi déterminées, servent à caractériser les chromophores parasites et les copolymérisats seuls par leurs densités optiques linéaires $(a_o - a'_o)$ et a'_o. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 11. Densité optique linéaire initiale a_o, densité optique linéaire initiale corrigée a'_o des copolymérisats A1, A2, A3 et B2 et densité optique linéaire $a_o - a'_o$ des chromophores parasites à 313 nm, en cm^{-1}.

	A1	A2	A3	B2
a_o	27	40	120	25
a'_o	27	28	66	14,5
$a_o - a'_o$	0	12	54	10,5

L'examen du tableau 11 nous suggère les remarques suivantes :

1) Copolymérisat A2.

La densité optique initiale corrigée a'_o est, aux erreurs de mesure près, identique à celle du copolymérisat A1. *Le copolymérisat A2 peut donc être considéré comme étant un réseau macromoléculaire ayant la même densité optique que celui de* A1, *dans lequel il se forme un chromophore parasite pendant le recuit à 130° C.*

2) Copolymérisat A3.

L'utilisation de diméthylaniline comme accélérateur de décomposition du peroxyde de benzoyle est à l'origine d'une forte *coloration jaune* qui, ici, est caractérisée par *une augmentation de la densité optique linéaire corrigée* a'_o *de 39* cm^{-1} à 313 nm que nous appellerons *filtre interne permanent.*

Il se forme une plus grande quantité de chromophores parasites que dans le copolymérisat A2 , car dans ce cas, la décomposition du peroxyde de benzoyle -très exothermique- est beaucoup plus rapide, et conduit à des températures de copolymérisation plus élevées.

3) Copolymérisat B2.

La densité optique linéaire initiale corrigée a'_o est inférieure à celle du copolymérisat A2, car sa composition est différente. Il est connu que les polyesters à base de néopentylglycol sont moins colorés que ceux à base de propylèneglycol.

3.1.2.2.c. Correction de l'effet de filtre interne permanent du copolymérisat A3.

Si le filtre interne permanent du copolymérisat A3 est peu sensible à la lumière, il aura pour seul effet de modifier la fraction de densité optique efficace Δ dans la formation du photoproduit.

Pour pouvoir comparer les copolymérisats entre eux, il faut définir *une fraction de densité optique efficace* Δ' *du copolymérisat débarrassé du filtre interne permanent et du chromophore parasite,* ainsi qu'un *facteur de correction* H *de filtre interne permanent* tels que:

$$\Delta'(Ax) = \Delta(Ax) \cdot H(Ax)$$

où x = 1,2 ou 3 suivant les copolymérisats.

avec
$$\Delta'(Ax) = \frac{\varepsilon_p \, c_{po}(Ax)}{a_o(A1)}$$

$$\Delta(Ax) = \frac{\varepsilon_p \, c_{po}(Ax)}{a'_o(Ax)}$$

$$H(Ax) = \frac{a'_o(Ax)}{a_o(A1)}$$

Tableau 12. Valeurs du facteur correctif de filtre interne permanent H pour les copolymérisats A1 , A2 et A3.

	A1	A2	A3
H	1	1	5

3.1.2.3. Evaluation des cinq grandeurs caractéristiques du photoproduit et de sa formation ε , ε_p Φ, k et c_{po}.

Elle peut se faire à partir des deux équations (14) et (18). Les valeurs expérimentales de f , f/F et fH sont rassemblées dans

les tableaux suivants :

Tableau 13. Valeurs de f , f/F et fH en 1/mole·cm des copolymérisats A1 , A2 , A3 et B2 irradiés à l'air libre.

	A1	A2	A3	B2
$f/F = k\varepsilon_p\Phi$	0,55	0,72	0,70	0,59
$f = \Delta\Phi(\varepsilon - k\varepsilon_p)$	2,5	1,1	1,1	0,97
$f\,H = \Delta'\Phi\,(\varepsilon - k\varepsilon_p)$	2,5	1,1	2,7	0,97

Tableau 14. Valeurs de f et f/F en l/mole.cm du copolymérisat irradié en cellule de quartz sous air et sous azote.

	A1 sous air	A1 sous azote
$f/F = k\varepsilon_p\Phi$	0,6	0,72
$f = \Delta\Phi(\varepsilon - k\varepsilon_p)$	3,4	2,4

Remarque : Les résultats rassemblés dans le tableau ne sont pas valables dans l'absolu, car lors d'irradiations en cellule de quartz, des incertitudes supplémentaires sont introduites, d'une part, et surtout, sur la mesure de l'intensité lumineuse incidente, d'autre part sur l'épaisseur, car chaque mesure nécessite l'emploi d'une nouvelle éprouvette. Les irradiations sous air et sous azote ayant été menées parallèlement dans des conditions rigoureusement identiques, ces résultats peuvent néanmoins être utilisés à des fins de comparaison.

3.1.2.3.a. Influence des paramètres de synthèse et d'irradiation.

Nous remarquons que le rapport f/F est, aux erreurs de mesure près, indépendant de la composition du copolymérisat, de son mode de copolymérisation et de la présence ou de l'absence d'oxygène.

Il s'agit donc dans tous les cas, de la même réaction, qui s'effectue avec les mêmes rendements. Les grandeurs ε, ε_p, k *et* Φ *sont indépendantes des paramètres de synthèse et d'irradiation que nous avons fait varier.*

Les valeurs de f et f H, par contre, en dépendent fortement. La seule grandeur qui puisse être affectée est Δ, la fraction de densité optique efficace, donc, c_{po} *la concentration initiale en chromophore photosensible dépend des paramètres de synthèse et d'irradiation.*

Il faut remarquer que la concentration en photoproduit coloré formé en fin de réaction c_m, qui est aussi *la concentration maximum capable de se former, est proportionnelle à* c_{po} la concentration en chromophores photosensibles, car :

$$c_m = k\, c_{po}$$

La grandeur f *est donc proportionnelle à la concentration maximum* c_m *en photoproduit, capable de se former dans un copolymérisat.*

En posant arbitrairement f H = 1 dans le cas du copolymérisat A1, nous aurons les valeurs relatives de c_m :

Tableau 14. Valeurs de la concentration maximum en photoproduit c_m capable de se former, relatives à celles du copolymérisat A1.

Atmosphère	Air				Azote
Copolymérisat	A1	A2	A3	B2	A1
c_m/c_m (A1)	1	0,45	1	0,4	0,75

- influence du mode de copolymérisation.

La concentration maximum en photoproduit c_m est *plus élevée dans les copolymérisats* A1 *et* A2 *dont la réticulation est incomplète* et qui *contiennent du styrène libre*. Mais, *elle est indépendante de l'utilisation de diméthylaniline* (A3) comme accélérateur de décomposition du peroxyde de benzoyle.

- influence de la composition du copolymérisat. *L'utilisation de néopentylglycol à la place du propylèneglycol n'a que très peu d'influence sur* c_m (comparaison A2 et B2).

- influence de l'oxygène.

En présence d'oxygène, la concentration c_m semble plus forte qu'en son absence. Il faut admettre que *l'oxygène joue un rôle dans la formation du photoproduit coloré*, bien que les rendements chimiques et quantiques ne dépendent pas de l'atmosphère d'irradiation.

3.1.2.3.b. Evaluation du rendement de formation k.

Soit Q la quantité de photons globale absorbée par le copolymérisat jusqu'à consommation totale des chromophores photosensibles.

D'après la définition macroscopique du rendement quantique, concentration en photoproduit formée rapportée au nombre de photons absorbés par le chromophore, Q est égal à :

$$Q = \frac{k\, c_{po}}{\Phi\, \Delta} = \frac{k\, a_o}{\Phi\, \varepsilon_p}$$

Or, nous savons que $\varepsilon_p \quad \Phi = \frac{0,65}{k}$ l/mole.cm

et $a_o = 27\ cm^{-1}$

d'où $Q \simeq 40\ k^2$ E/l

Expérimentalement, pour s'approcher de l'équilibre, nous avons constaté qu'il fallait absorber au moins 40 E/l de copolymérisat.

Il faut donc admettre que le rendement k, *de formation du photoproduit est voisin de l'unité.*

3.1.2.3.c. Minoration des coefficients d'extinction molaire.

Le rendement quantique Φ est au maximum égal à l'unité. Nous pouvons minorer les coefficients d'extinction à 313 nm,du chromophore et du photoproduit à partir des deux relations (14) et (18) dans lesquelles sont introduites : la valeur moyenne de f/F , 0,65 l/mole. c_m, la valeur maximum de f H , 2,7 l/mole.cm, et la valeur probable de k, soit 1.

Nous obtenons:

$$\varepsilon_p > 0{,}65 \text{ l/mole.cm}$$

$$\varepsilon > 3{,}3 \text{ l/mole.cm}$$

D'après le tableau 7 (Page 26), nous constatons que parmi les fonctions absorbantes connues des copolymérisats, les fumarates sont les seules dont le coefficient d'extinction à 313 nm soit supérieur à 0,65 l/mole.cm.

Si nous identifions les chromophores photosensibles aux esters fumariques non copolymérisés, nous pouvons approcher avec plus de précision les grandeurs caractéristiques du photoproduit et de sa formation. Le coefficient d'extinction molaire moyen des fonctions fumarates, déterminé en solution, est environ :

$$\varepsilon_p \simeq 7 \text{ l/mole.cm}$$

D'après la relation (18), le rendement quantique de disparition de ces chromophores serait alors :

$$\Phi \simeq 10^{-1}$$

Les concentrations en doubles liaisons fumariques non copolymérisées ont été déterminées approximativement par spectroscopie infrarouge (tableau 9 Page 29). Nous pouvons alors de même approcher avec plus de précision la valeur du coefficient d'extinction ε à 313 nm pour le photoproduit à l'aide de la formule (14)

Dans le cas de A1, où $a_o = 27\ cm^{-1}$, $c_{po} \simeq 0,2$ mole/l ; f = 2,5 l/mole.cm.

$\varepsilon \simeq 500$ l/mole.cm.

3.1.2.4. Spectres différentiels.

Les variations de densité optique d'une éprouvette, $D_q - D'_{oq}$, mesurées à la longueur d'onde quelconque du spectre λ_q sont liées aux variations $D - D'_o$ mesurées à la longueur d'onde d'irradiation λ par :

$$(12) \qquad f_q = (\varepsilon_q - k\varepsilon_{pq})\ \Phi\ \Delta = f\ \frac{D_q - D'_{oq}}{D - D'_o}$$

Cette relation fait intervenir les densités optiques initiales D'_o et D'_{oq} corrigées de la présence du chromophore parasite. Elles sont déterminées, selon la méthode déjà décrite : correction de la transparence initiale vérifiée par la correlation entre f_q et F_q.

Nous pouvons ainsi d'une part, compléter l'étude spectroscopique avant irradiation, en séparant les spectres des copolymérisats seuls de ceux de leurs chromophores parasites, d'autre part, établir le spectre différentiel des copolymérisats irradiés.

3.1.2.4.a. Spectre des copolymérisats avant irradiation, et des chromophores parasites.

D'après la figure 32 , on voit que la longueur d'onde du maximum d'absorption des chromophores parasites est inférieure à 300 nm. Il faut remarquer que le chromophore parasite du copolymérisat de type B est nettement différent de ceux de type A.

Les conclusions déjà tirées de l'étude du tableau 11 sont confirmées, puisque les spectres des copolymérisats A1 et A2 corrigés sont pratiquement superposables.

3.1.2.4.b. Spectres différentiels des copolymérisats irradiés. (figures 33 et 34).

Dans tous les cas, comme VOIGT (33) l'a déjà signalé dans son étude, le spectre différentiel des polyesters présente un *maximum d'absorption étalé de 320 à 340 nm.*

Celui-ci *n'est pas caractéristique du photoproduit,* car, au facteur $\Phi\Delta$ près, qui est indépendant de la longueur d'onde, *le spectre des* f_q *représente le spectre du photoproduit, duquel est retranché celui du chromophore photosensible.*

La figure 35 montre, en effet, qu'une courbe analogue peut être obtenue en retranchant deux courbes de Gauss, à maximum voisin d'intensités différentes. La position du maximum de la courbe résultante dépend de l'intensité relative des deux courbes.

3.1.2.5. Existence d'un photoproduit coloré instable en présence d'oxygène.

Sous azote, le spectre ultraviolet d'une éprouvette irradiée en absence d'oxygène, est stable. Mais, au contact de l'air, il évolue rapidement dans le sens d'une augmentation de la transparence de 2 à 5%.

Sur la figure 36 , nous avons représenté le spectre différentiel d'une éprouvette de copolymérisat A1 de 0,0090 cm d'épaisseur, irradiée sous azote puis mise en contact avec l'air durant trois heures, D_i étant la densité optique de l'éprouvette à la fin de l'irradiation, D_r sa densité optique après repos.

On observe un maximum d'absorption entre 360 et 380 nm, ainsi qu'un sous-maximum à 325 nm. Ils ne sont pas significatifs, car comme le montre l'évolution de la densité optique en fonction du temps de contact avec l'air à 360 , 340 et 320 nm (fig. 37), la disparition de ce photoproduit instable est accompagnée de l'apparition d'un autre composé coloré dont la longueur d'onde du maximum d'absorption est inférieure à 360 nm.

Nous reviendrons ultérieurement sur l'interprétation que l'on peut faire de ce résultat, lorsque nous traiterons des observations en R.P.E.

3.1.3. Etude de l'évolution des spectres de transparence après irradiation.

Après irradiation, lors du repos à l'obscurité et à l'air, le spectre ultraviolet des éprouvettes irradiées se modifie lentement dans le sens d'une poursuite du jaunissement de l'éprouvette.

Le spectre des produits colorés qui se forment durant le repos a été calculé de manière approximative, en retranchant la densité optique linéaire D_i/ℓ mesurée à la fin de l'irradiation, de la densité optique linéaire D_r/ℓ mesurée après repos. (figure 38).

L'étude systématique de ces spectres nous a permis de faire les constatations suivantes :

1) Dans tous les cas, comme le montre la figure 38 , ils présentent un *maximum d'absorption aux environs de 310 nm. Leur forme reste constante quel que soit le paramètre que nous ayons fait varier* (composition, mode de copolymérisation, épaisseur, temps d'irradiation préalable, atmosphère d'irradiation*, temps de repos).

2) *L'intensité du jaunissement représentée par la densité optique linéaire du produit formé à 310 nm, ne dépend pratiquement, ni de l'épaisseur de l'éprouvette, ni du temps d'irradiation préalable.* Sa répartition est donc à peu près uniforme dans l'éprouvette, et son origine doit être liée à l'existence d'une fonction chimique qui atteint rapidement un état stationnaire pendant l'irradiation.

3) *Cette intensité, par contre, dépend fortement de la composition du copolymère, de son mode de copolymérisation et du temps de repos* comme le montre la figure 39. La vitesse de jaunissement, grande au départ, se stabilise au bout d'un mois. Le tableau 15, vitesses de jaunissement relatives à celle du copolymérisat A1, montre que les *copolymérisats dont la réticulation est incomplète (A1 et A3) jaunissent nettement plus vite que ceux qui sont recuits. Le remplacement de propylèneglycol par du néopenylglycol ralentit considérablement cette réaction de jaunissement.*

* Dans le cas d'irradiations sous atmosphère d'azote, du fait de la présence du photoproduit sensible à l'oxygène, nous avons mesuré D_i après trois heures de contact avec l'air.

Tableau 15. Vitesses relatives de jaunissement après irradiation, pendant le repos à l'air et à l'obscurité des copolymérisats A1 , A2 , A3 et B2.

	A1	A2	A3	B2
Vitesse relative de jaunissement	1	0,35	5	0,1

4) *Les produits colorés formés au cours du repos à l'obscurité sont très photosensibles,* car, comme les chromophores parasites, ils disparaissent en quelques heures d'une nouvelle irradiation.

3.1.4. Conclusions de l'étude spectroscopique ultraviolette.

La spectroscopie d'absorption ultraviolette a montré que le jaunissement sous irradiation des polyesters insaturés réticulés par du styrène faisait intervenir un grand nombre de produits colorés. Ils peuvent être classés en deux catégories : ceux qui sont responsables du jaunissement sous irradiation, et ceux qui sont responsables du jaunissement après irradiation. Dans la première catégorie, les plus importants sont le *chromophore photosensible*, qui est à l'origine d'une réaction photochimique aboutissant à la formation d'un *photoproduit coloré*. La seconde catégorie comprend des *produits colorés*, qui se développent lentement à l'obscurité et à l'air.

3.1.4.1. Etude du jaunissement sous irradiation.

La densité optique des éprouvettes de polyester insaturé augmente au cours de l'irradiation, ce qui suggère que l'un au moins des processus photochimiques conséquents à l'irradiation, aboutit à la création d'un ou de plusieurs photoproduits colorés, formant

ainsi un effet de filtre interne. La densité optique linéaire n'est plus indépendante de l'épaisseur, et il est nécessaire de connaître les lois de répartition des chromophores et des photoproduits en fonction de l'épaisseur et du temps.

En partant d'hypothèses simples, formation d'un seul photoproduit à partir d'un seul chromophore, nous avons établi une loi de variation de la densité optique qui rend bien compte des résultats expérimentaux. Nous avons défini deux fonctions de la densité optique et du nombre de photons incidents, g et G, dont l'extrapolation, l'une à nombre de photons incidents nul , l'autre à nombre de photons incidents infini , conduit à deux valeurs numériques f et F qui peuvent être reliées aux grandeurs caractéristiques du photoproduit et de sa formation par deux équations :

$$f/F = k\,\varepsilon_p\,\Phi$$

$$\text{et } f = (\varepsilon - k\varepsilon_p)\,\Phi\,\frac{k\varepsilon_p\,c_m}{a_o}$$

Le rapport f/F étant indépendant des paramètres de synthèse et d'irradiation que nous avons fait varier, nous pouvons affirmer qu'il s'agit dans tous les cas de la même réaction photochimique, qui fait intervenir les mêmes produits avec les mêmes rendements.

La grandeur f est proportionnelle à c_m, la concentration maximum en photoproduit coloré capable de se former dans un copolymérisat donné. Elle dépend de la nature du diol, du degré de copolymérisation et de la présence d'oxygène.

La grandeur f *peut donc être utilisée comme indice de jaunissement sous irradiation* des polyesters insaturés réticulés par du styrène.

Il est possible de minorer les coefficients d'extinction du chromophore photosensible et des photoproduits, respectivement à 0,65 l/mole.cm et 3,3 l/mole.cm. En identifiant les chromophores photosensibles aux doubles liaisons fumariques résiduaires, on peut évaluer le coefficient d'extinction du photoproduit dans le copolymérisat A1 :

$\varepsilon \simeq 500$ l/mole.cm.

De plus, l'étude spectroscopique ultraviolette nous a permis de mettre en évidence, d'une part, l'existence avant irradiation d'un chromophore parasite très photosensible, d'autre part, la formation en atmosphère d'azote de photoproduits colorés instables en présence d'oxygène.

3.1.4.2. Etude du jaunissement après irradiation.

Après irradiation, à l'air et à l'obscurité, il se forme des produits colorés, dont *la vitesse d'apparition relative, mesurée à 310 nm peut être utilisée comme indice de jaunissement après irradiation.*

3.2. SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION INFRAROUGE.

Les modifications subies par les spectres infrarouge sont peu importantes et difficiles à caractériser sur les spectres de transparence. Aussi, avons-nous réalisé des spectres différentiels entre l'éprouvette irradiée et une éprouvette non irradiée d'épaisseur légèrement inférieure. C'est la raison pour laquelle les principales bandes d'absorption apparaissent sur les spectres différentiels (figures 40 à 42).

3.2.1. Modifications observées.

- 435 cm^{-1} et 670 cm^{-1} (figure 40). Ces deux bandes disparaissent pendant l'irradiation dans les copolymérisats de type A, mais réapparaissent pendant le repos à l'air et à l'obscurité. C'est un phénomène réversible car lors d'une nouvelle irradiation, elles disparaissent à nouveau. Nous n'avons malheureusement pas réussi à les identifier.

- 920 cm^{-1} , 980 cm^{-1} et 1 000 cm^{-1} (figure 40). Ces trois bandes disparaissent pendant l'irradiation des copolymérisats A1 et A3, mais à l'inverse des précédentes,ne se reforment pas durant le repos à l'obscurité. Dans le cas des copolymérisats A2 et B2, une bande unique disparait à 980 cm^{-1}.

Ce sont des vibrations de liaisons carbone hydrogène, hors du plan d'une double liaison, fumarique à 980 cm^{-1}, styrénique à 920 cm^{-1} et 1 000 cm^{-1} (2).

- 1 630 cm^{-1} et 1 650 cm^{-1} (figure 42). Dans les copolymérisats A1 et A3, on observe la disparition simultanée de ces deux bandes. Pour les copolymérisats A2 et B2, il n'y a de variation qu'à 1 650 cm^{-1}. Ce sont des vibrations d'élongation de doubles liaisons fumariques à 1 650 cm^{-1}, styréniques à 1 630 cm^{-1} (2).

- 1 850 cm^{-1} , 1 790 et 1 780 cm^{-1}. Ces trois bandes, caractéristiques des anhydrides phtalique et maléique résiduaires disparaissent dès les premières heures d'irradiation.

- région 3 000 - 3 700 cm^{-1} (fig. 41). C'est dans cette région que l'on observe les variations de spectre les plus importantes.

Celles-ci dépendent de l'atmosphère d'irradiation.

. irradiation sous azote. Aucune modification significative n'a été enregistrée, ni au cours de l'irradiation, ni lors du contact de l'éprouvette avec l'air.

. irradiation sous air. Dès les premières heures d'irradiation, on observe une diminution de transparence comme l'illustre la figure 41 . Puis il apparaît une bande très large et très aplatie , dont le maximum d'absorption est voisin de 3 500 cm^{-1}. La partie gauche de cette bande (3 500 cm^{-1} à 3 700 cm^{-1}) n'est pas stable, et disparaît en une heure de repos.

Sur la figure 43 , nous avons représenté l'évolution de la densité optique linéaire des copolymérisats A1 , A2 , A3 , et B2 à 3 450 cm^{-1}. Au bout de 50 heures d'irradiation, la vitesse de formation de cette bande d'absorption est stable, et les vitesses relatives de sa formation sont résumées dans le tableau 16.

Il s'agit vraisemblablement de vibrations d'élongation de liaisons oxygène-hydrogène appartenant à des fonctions, soit hydroxyles, soit hydroperoxydes (2).

Tableau 16. Vitesses relatives de formation de fonctions O - H ou O - O - H dans les copolymérisats irradiés, mesurées à 3 450 3 450 cm^{-1}.

	A1	A2	A3	B2
Vitesses relatives	1	1	3	0,5

On peut constater que la vitesse de formation de ces fonctions est très importante dans le copolymérisat réticulé en présence de diméthylaniline (A3), alors qu'elle est faible dans le

copolymérisat contenant du néopentylglycol.

Remarquons l'absence d'absorption à 2 600 cm^{-1} (figure 41), endroit où se situe normalement la bande caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons O - H carboxyliques.

3.2.2. Conclusions de l'étude spectroscopique infrarouge.

L'étude spectroscopique infrarouge nous a permis de mettre en évidence la disparition de styrène, d'unités fumariques et d'anhydrides résiduaires.

Durant l'irradiation à l'air seulement, il se forme des fonctions hydroxyles ou hydroperoxydes, dont la vitesse d'apparition dépend des paramètres que nous avons fait varier.

3.3. SPECTROSCOPIE DE RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE*

Nous avons observé l'apparition d'un signal de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.) dans les copolymérisats irradiés sous atmosphère d'azote à température ordinaire.

L'irradiation est donc responsable de la formation de radicaux libres, dont on peut suivre l'apparition en fonction du temps dans une éprouvette donnée au moyen de la hauteur du signal mesurée en cm, rapportée à une modulation d'amplitude de 1G et à une sensibilité de 1 mV, la hauteur du signal étant proportionnelle au nombre de radicaux libres. On constate (figure 48) , que celui-ci tend vers un état stationnaire.

* Nous remercions Monsieur Alain MEYBECK pour sa contribution à cette étude.

La forme des signaux qui se situent aux environs de g = 2 (radicaux libres organiques), est caractéristique de la nature des radicaux. Elle varie avec les copolymérisats (figures 44 et 47).

Ils sont remarquablement stables sous atmosphère d'azote, car ils conservent leur intensité pendant des semaines. Mais, au contact de l'air, ils disparaissent rapidement, en trois heures (figure 49).

Cette observation peut être rapprochée de celle faite en spectroscopie d'absorption ultraviolette. Le comportement de ces radicaux, et celui du photoproduit coloré instable en présence d'oxygène sont similaires, ce qui suggère que les radicaux libres, ou au moins l'un d'entre eux, sont colorés, et ont un maximum d'absorption aux environs de 360 nm.

Dans les copolymérisats irradiés à l'air, nous n'avons jamais pu mettre en évidence de signal paramagnétique.

3.3.1. Copolymérisat A1 (figure 44).

Le spectre des radicaux formés ressemble à un triplet élargi qui pourrait être attribué à un radical de type $-\dot{C}H_2$. Sa disparition en présence d'oxygène est progressive et régulière (figure 49). La figure 48 montre que si une irradiation est arrêtée et que l'éprouvette est abandonnée suffisamment de temps à l'air pour que soient détruits tous les radicaux libres, et que l'irradiation est reprise sous atmosphère d'azote, la quantité de radicaux libres est à peu près cinq fois moins grande que lors de la première irradiation.

3.3.2. Copolymérisat A2 (figure 45).

Le spectre des radicaux est plus complexe et semble être la

superposition de deux singulets. En présence d'oxygène, ils ne se comportent pas de la même manière : l'un d'eux disparait plus rapidement, ce qui est visible sur la figure 49 . La disparition du signal se fait en deux étapes.

3.3.3. Copolymérisat A3 (figure 46).

La forme du signal varie au cours du temps d'irradiation. Au départ,le spectre ressemble à un triplet sur lequel vient ensuite se superposer un singulet.

La cinétique de disparition de ce signal en présence d'oxygène (figure 49) , montre d'ailleurs qu'il est complexe, car, comme dans le cas de A2, elle se fait en deux étapes.

3.3.4. Copolymérisat B2 (figure 47).

On observe un singulet qui disparait entièrement et régulièrement en présence d'oxygène.

3.3.5. Conclusions de l'étude par R.P.E.

La résonance paramagnétique électronique a montré qu'il se formait des radicaux libres organiques au sein de copolymérisats irradiés sous azote à température ordinaire. La forme du signal, qui est caractéristique de la nature des radicaux libres formés, varie avec les copolymérisats, et, pour quelques uns d'entre eux, avec le temps d'irradiation. Sa hauteur, proportionnelle au nombre de radicaux libres formés, tend vers un état stationnaire. En présence d'oxygène on assiste à une destruction rapide de la population en radicaux libres, qui, pendant une nouvelle irradiation, n'atteint plus qu'un cinquième de son niveau précédent.

Dans un copolymérisat donné, il se forme vraisemblablement plusieurs radicaux libres de nature différente, ce qui est confirmé par les cinétiques de disparition des signaux paramagnétiques en présence d'oxygène.

3.4. ETUDE DES PRODUITS DE FAIBLE MASSE MOLECULAIRE.

3.4.1. Etude des gaz*.

Les seuls gaz qui se dégagent en quantité mesurable durant l'irradiation du copolymérisat A1 sont *le gaz carbonique et l'oxyde de carbone*.

Les figures 50 et 51 montrent qu'en présence d'oxygène, comme en son absence, il y a une relation linéaire entre le nombre de moles gaz dégagées et le nombre d'Einsteins absorbés par litre de copolymérisat. Le rendement quantique de formation de ces gaz est constant et peut être déterminé graphiquement (pente de la droite).

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 17 . Rendements quantiques de formation du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone lors de l'irradiation du copolymérisat A1 sous air et sous azote.

	Φ CO_2	Φ CO
Irradiation A1 sous azote	$1,1 \ 10^{-3}$	$1 \ 10^{-4}$
Irradiation A1 sous air	$1,95 \ 10^{-3}$	$9 \ 10^{-4}$

* Nous remercions Monsieur LAPLANCHE pour sa contribution à cette étude.

En présence d'oxygène, il se forme donc 1,7 fois plus d'anhydride carbonique et neuf fois plus d'oxyde de carbone qu'en son absence.

3.4.2. Etude des produits qui restent piégés dans le polymère.

Parmi les produits de faible masse moléculaire extractibles des copolymérisats irradiés, nous avons identifié de l'*acétone, du propanal, du styrène, de l'éthylbenzène, du benzaldéhyde, des traces de formol et d'oxyde de styrène.*

L'acétone, le styrène, le benzaldéhyde et l'éthylbenzène seuls ont pu être dosés de manière reproductible.

3.4.2.1. Ethylbenzène.

Sa concentration est indépendante du temps d'irradiation. Il s'agit d'une impureté du styrène qui a servi de test d'extraction.

3.4.2.2. Acétone.

On observe l'apparition de ce produit uniquement dans les copolymérisats de type A, et il y a une relation linéaire entre la quantité d'acétone formée et le nombre de photons absorbés, comme le montrent les figures 52 à 54.

Tableau 18. Rendements quantiques de formation de l'acétone dans les copolymérisats A1 , A2 et A3.

Atmosphère	Air			Azote
Copolymérisats	A1	A2	A3	A1
CH_3COCH_3	$1,4\ 10^{-4}$	$5\ 10^{-6}$	$1,1\ 10^{-4}$	$1,1\ 10^{-4}$

On voit que *la nature de l'atmosphère (air ou azote) a peu*

d'influence sur le rendement quantique en acétone pour un copolymérisat insuffisamment réticulé (A1).

D'autre part, *ce rendement est particulièrement faible dans un copolymérisat recuit (A2).*

3.4.2.3. Styrène.

Le styrène libre non polymérisé dans les copolymérisats insuffisamment réticulés, A1 et A3, disparaît au cours de l'irradiation comme le montrent les figures 55 et 56 . Le rendement quantique de disparition diminue au cours du temps, et après l'absorption d'environ 40 E/l de copolymérisat, il se stabilise et ne dépend plus de la concentration de départ (comparaison entre des mesures effectuées en 1968 et en 1970). En absence d'oxygène, les rendements quantiques sont plus importants.

Dans le cas des copolymérisats recuits, A2 et B2, les quantités de styrène extraites sont trop faibles pour que les mesures soient reproductibles.

Il est vraisemblable que le styrène disparaisse par polymérisation à partir des radicaux libres créés par photolyse.

Si $\left[P^{\cdot}\right]$ est la concentration en radicaux libres capables d'induire la polymérisation du styrène, et K sa constante de vitesse, la disparition du styrène est régie par l'équation différentielle :

$$-\frac{d\left[St\right]}{dt} = K\left[P^{\cdot}\right]\left[St\right]$$

Si la concentration en radicaux libres est voisine d'un état stationnaire, on peut intégrer :

$$\log_{10}\frac{\left[St_{\phi}\right]_{0}}{\left[St\right]} = K\left[P^{\cdot}\right]t$$

Les représentations de $\text{Log}\left[St\right]/\left[St\right]$ en fonction du nombre de photons absorbés sont des droites dont la pente est proportionnelle à la concentration en radicaux libres capables d'induire la polymérisation du styrène (figure 57 et 58).

En absence d'air, l'état stationnaire est atteint très rapidement, car l'on observe une droite passant par l'origine. En présence d'air, la droite, de pente différente, ne passe plus par l'origine, ce qui prouve que l'oxygène perturbe les réactions radicalaires et met un certain temps à pénétrer au sein des copolymérisats.

Tableau 19. Valeurs relatives de la concentration en radicaux libres capables d'induire la polymérisation du styrène à l'état stationnaire.

Atmosphère	Air		Azote
Copolymérisat	A1	A3	A1
Concentration relative	0,33	0,17	1

On voit que la concentration en radicaux libres à l'état stationnaire, capables d'induire la polymérisation du styrène est trois fois plus grande en absence d'air. Elle dépend aussi du copolymérisat.

3.4.2.4. Benzaldéhyde.

Comme le montrent les figures 59 à 62, le benzaldéhyde qui était présent dans les copolymérisats avant irradiation, disparaît progressivement au cours du temps. Il faut cependant remarquer que nous n'avons pas réussi à expliquer une anomalie dans le cas du copolymérisat A1 où, pendant les premières heures d'irradiation,

la concentration en benzaldéhyde augmente très fortement pour diminuer progressivement par la suite comme dans les autres cas.

3.4.3. Conclusions de l'étude des produits de faible masse moléculaire.

Cette étude a mis en évidence la formation de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, avec des rendements quantiques constants, nettement plus élevés en présence d'oxygène.

Durant l'irradiation, il se forme aussi du propanal, de l'acétone, du formaldéhyde, tandis que le styrène libre et le benzaldéhyde disparaissent. On a pu montrer que le styrène polymérise à partir de radicaux libres dont la concentration à l'état stationnaire dépend de l'atmosphère d'irradiation et du mode de copolymérisation.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

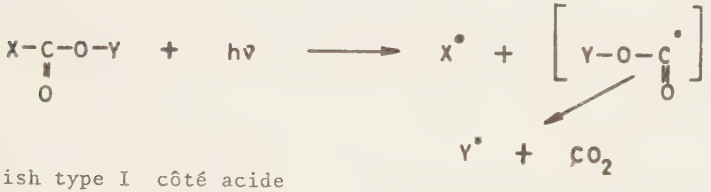
Les polyesters insaturés réticulés par du styrène sont des polymères thermodurcissables de structure complexe et mal connue, dont l'étude est rendue difficile du fait de la réticulation tridimensionnelle.

Parmi les fonctions chimiques connues qu'ils contiennent, il en est quatre, les esters phtaliques, succiniques (fumariques copolymérisés), maléiques et fumariques résiduaires, qui ont un coefficient d'extinction non nul à 313 nm, longueur d'onde d'irradiation. En vertu de la loi de GROTTHUS-DRAPER, elles sont susceptibles d'être à l'origine de réactions de dégradation photochimique , car elles absorbent la lumière.

Or, la présence de ces quatre esters ne rend compte que d'un dixième de l'absorption des copolymérisats, ce qui peut être expliqué, soit par une exaltation des coefficients d'extinction en milieu solide, soit par l'existence d'autres fonctions absorbantes introduites par la décomposition du peroxyde de benzoyle, les réactions de transfert, ou un début de dégradation thermique.

Cette restriction sur la connaissance des fonctions absorbantes introduit une incertitude sur l'origine des réactions photochimiques et photoxydatives que nous allons néanmoins essayer de décrire à partir des fonctions connues, c'est-à-dire les esters.

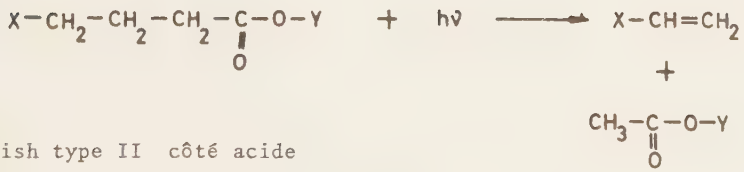
La photochimie d'esters aliphatiques simples a été étudiée par AUSLOOS (34) en phase gazeuse, ce qui l'a amené à transposer au cas des esters les quatre réactions de photolyse classiques et simultanées des cétones et des aldéhydes : les réactions de NORRISH type I et II.

1) 

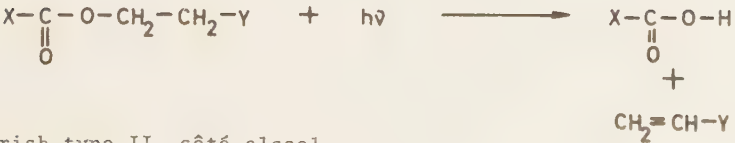
Norrish type I côté acide

2)

Norrish type I côté alcool

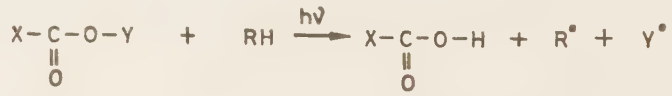
3) 

Norrish type II côté acide

4) 

Norrish type II côté alcool

Pour rendre compte des réactions en solution, AUSLOOS a ajouté une cinquième réaction concurrente (35) : arrachage d'un proton du solvant.

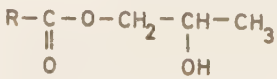
5) 

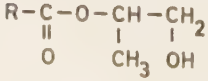
Nous essaierons de discuter le comportement photochimique des polyesters insaturés, réticulés par du styrène à partir de ces cinq réactions fondamentales.

4.1. REACTION DE NORRISH TYPE II.

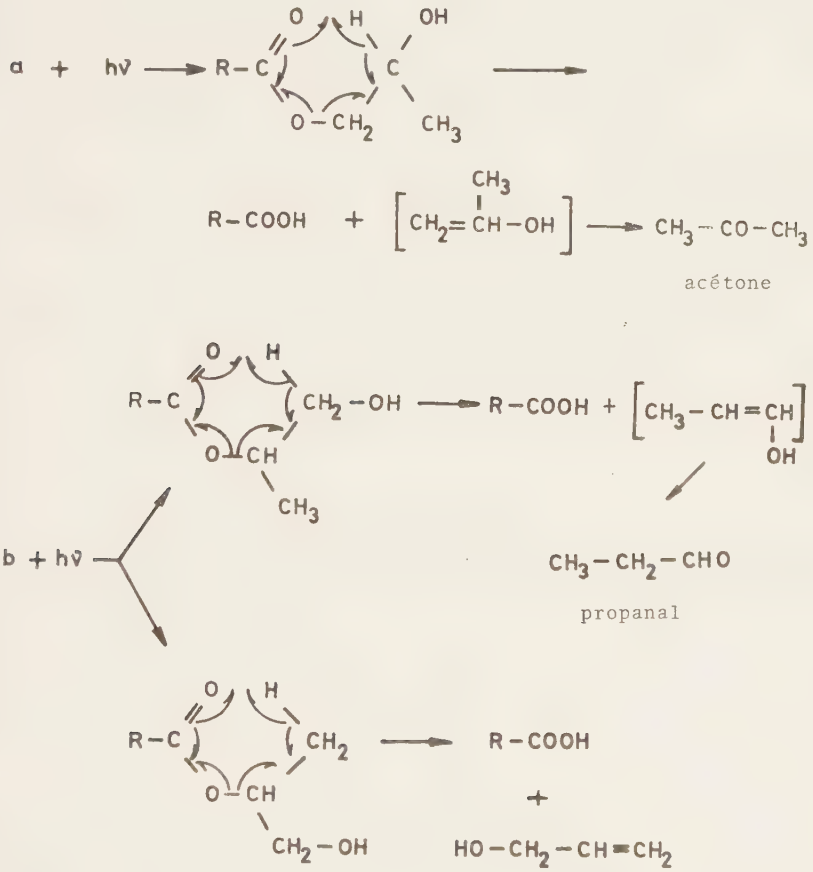
Dans les copolymérisats de type A (propylène glycol), la formation d'acétone et de propanal peut être expliquée par la réaction n°4, appliquée aux fonctions esters des branchements latéraux qui correspondent aux extrémités ester des polycondensats. Ils sont très nombreux, comme nous l'avons montré dans la première partie de cet exposé, et sont terminés par une fonction alcool primaire ou alcool secondaire : (dans l'ensemble des copolymérisats de type A, un ester sur sept au moins fait partie d'un branchement).

La structure de ces branchements qui sont des diols *mono*estérifiés est :

a:  alcool secondaire (2/3)

b:  alcool primaire (1/3)

Les réactions de NORRISH type II possibles, côté diol *mono*estérifié sont :



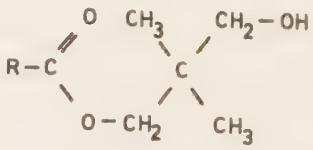
Si la formation d'acétone et de propanal a pu être mise en évidence, il n'en est pas de même de l'alcool allylique. Celui-ci à l'instar du styrène disparaît probablement par polymérisation dès sa formation.

L'augmentation de la concentration en fonctions acides n'a pu être démontrée quelle que soit la méthode utilisée, soit par examen infrarouge, le coefficient d'extinction de la bande d'absorption infrarouge caractéristique de la liaison OH carboxylique étant trop faible (vibration d'élongation à 2 600 cm^{-1}), soit par dosage direct de ces fonctions sur la résine broyée, les résultats étant par trop dispersés.

La réaction n°4 de NORRISH type II, côté diol *di*estérifié est également possible, mais elle est moins probable, comme l'a montré GUERIS (36), particulièrement en milieu solide, dans le cas de modèles de polyéthylènetéréphtalate, du fait de la conformation trans des diols diestérifiés et de leur manque de mobilité .

Cette réaction conduirait à des coupures de ponts, et à la formation de fonctions allyle.

La structure du néopentylglycol interdit la réaction n°4 à cause de l'absence d'hydrogène sur le carbone en β de la fonction hydroxyle du diol :



Le schéma n°3, réaction de NORRISH type II côté diacide, est appliquable aux esters succiniques substitués de la chaîne copolymère. Elle aboutirait à des coupures de cette chaîne, et à la formation de fonctions type allyle. Mais elle est peu probable, pour les raisons déjà invoquées, à savoir le manque de mobilité des chaînes, et leur encombrement.

4.2. REACTIONS DE NORRISH TYPE I.

L'existence de réactions de NORRISH type I (mécanismes 1 et 2) est accréditée par l'observation de radicaux libres en spectroscopie de résonance paramagnétique électronique, ainsi que par le dégagement de gaz carbonique et d'oxyde de carbone.

La disparition du styrène, dans les copolymérisats insuffisamment réticulés (A1 et A3) a montré que la concentration en radicaux libres actifs (capables d'induire la polymérisation du styrène) atteint très rapidement un état stationnaire sous atmosphère d'azote. La présence d'oxygène dans l'atmosphère d'irradiation n'empêche pas l'établissement d'un autre état stationnaire, qui est plus long à atteindre et dont la concentration n'est diminuée que d'un facteur de trois.Or, dans les mêmes conditions, aucune entité paramagnétique n'a pu être mise en évidence par R.P.E.

Les radicaux libres détectés par la R.P.E. ne sont donc pas les radicaux primaires, mais ceux qui, soit du fait de leur environnement, soit du fait de leur manque de réactivité ne peuvent plus évoluer sous azote. Leur structure n'a pu être établie, car en milieu solide, et à température ordinaire, les signaux R.P.E. sont trop élargis pour pouvoir être interprétés avec sûreté. De plus, leur forme varie avec le temps d'irradiation et la composition du copolymérisat. Il s'agit donc d'une accumulation de radicaux libres, dont la nature est différente et dépend du degré de copolymérisation.

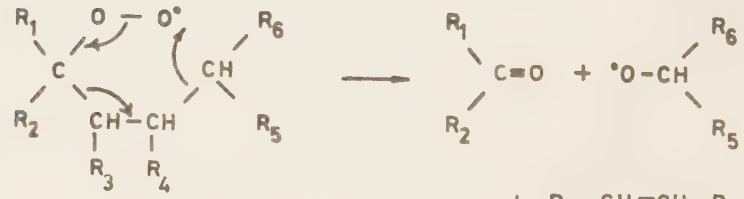
Certains d'entre eux sont certainement colorés, puisqu'on peut rapprocher leur comportement en présence d'oxygène de celui du photoproduit instable. Ils auraient donc un maximum d'absorption aux environs de 360 nm.

L'oxygène intervient dans les réactions radicalaires en diffusant à l'intérieur du copolymérisat, et en captant les radicaux libres qui s'y trouvent. Il en résulte la formation de radicaux peroxy $PO_2^{\bullet}$, qui sont très instables, et qui peuvent conduire, soit à l'arrachage d'un proton voisin et à la formation d'une fonction hydroperoxyde (réaction a), soit à une décomposition monomoléculaire selon un mécanisme avec état de transition hexagonal mis en évidence par MARCHAL dans la dégradation oxydante du styrène (37) (réaction b)

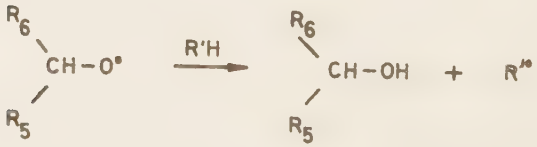
$$R^{\bullet} + O_2 \longrightarrow ROO^{\bullet}$$

(a) $$ROO^{\bullet} + R'H \longrightarrow ROOH + R'^{\bullet}$$

(b)



avec

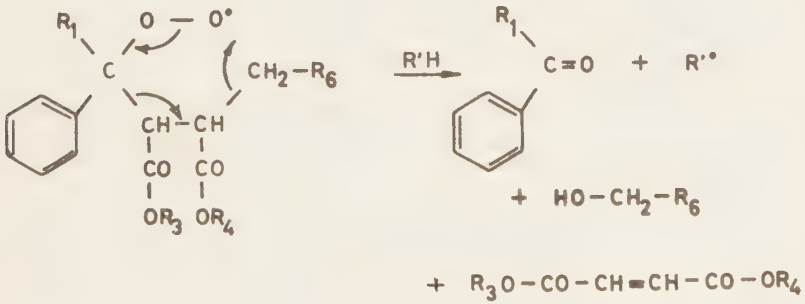


Ces décompositions monomoléculaires (b) avec état de transition hexagonal donneraient naissance à des fonctions carbonyles, éthyléniques et hydroxyles.

La formation de fonctions hydroxyles a été observée par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Les fonctions carbonyles sont très photosensibles et sont décomposées par la lumière incidente, d'où l'augmentation du rendement quantique d'apparition de l'oxyde de carbone d'un facteur de 9. Les fonctions éthyléniques peuvent sensibiliser les fonctions esters lorsqu'elles leur sont conjuguées, par une exaltation de leur coefficient d'extinction à 313 nm. Cela expliquerait l'augmentation du rendement quantique de formation de l'anhydride carbonique d'un facteur de 1,7.

Notons que si la peroxydation se fait sur la chaîne copolymère en α d'un ester succinique dialcoylé, la décomposition monomoléculaire cyclique d'un radical peroxy peut régénérer des esters fumariques :



4.3. JAUNISSEMENT DES POLYESTERS INSATURES.

Nous avons montré que le jaunissement des polyesters insaturés réticulés par du styrène se faisait en deux étapes, selon deux mécanismes différents : le jaunissement sous irradiation et le jaunissement après irradiation. Nous examinerons séparément ces deux cas.

4.3.1. Jaunissement sous irradiation.

L'absorption de la lumière par l'un des chromophores des copolymérisats est à l'origine d'un processus photolytique aboutissant à la formation d'un photoproduit coloré. L'étude des variations de la densité optique des éprouvettes irradiées nous a permis d'obtenir quelques renseignements sur les cinq grandeurs caractéristiques de cette réaction : les coefficients d'extinction ε_p et ε du chromophore et du photoproduit, les rendements quantique et chimique Φ et k, et la concentration maximum c_m en photoproduit capable de se former dans un copolymérisat donné.

Il s'agit dans tous les cas du même processus photolytique, faisant intervenir les mêmes fonctions avec les mêmes rendements. Seule la grandeur c_m dépend des paramètres que nous avons fait varier : la nature du diol, le mode de copolymérisation, l'atmosphère d'irradiation.

Le rendement chimique est voisin de l'unité, et les coefficients d'extinction du chromophore et du photoproduit ont pu être minorés :

$$\varepsilon > 3{,}3 \text{ l/mole.cm}$$
$$\varepsilon_p > 0{,}65 \text{ l/mole.cm}$$

Si l'on ne tient pas compte des fonctions absorbantes introduites par la copolymérisation, cette minoration permet l'identification des chromophores photosensibles aux esters fumariques non copolymérisés, hypothèse qui est étayée par la disparition des bandes d'absorption infrarouge caractéristiques de cette fonction.

Connaissant le coefficient d'extinction molaire des esters fumariques, $\varepsilon_p \simeq 7$ l/mole.cm, ayant déterminé les valeurs approximatives C_F de ces fonctions dans les différents copolymérisats, nous

pouvons tenter de calculer le coefficient d'extinction du photoproduit ε.

Mais il faut d'abord comparer les valeurs réelles de ces concentrations aux valeurs relatives de la concentration initiale en chromophore photosensible c_{po} déduites de la grandeur f H ($c_{po} = c_m$ car $k = 1$).

Or, il n'y a pas de relation nette entre c_{po} et c_F. Le rapport c_{po}/c_F chute de 1 à 0,45 avec un recuit, mais dans le cas d'un copolymérisat insuffisamment réticulé, en présence de diméthylaniline (A3), ce rapport est de 0,5. De plus, la présence d'air dans l'atmosphère d'irradiation est liée à une augmentation de c_{po} (mesures effectuées sur le copolymérisat A1).

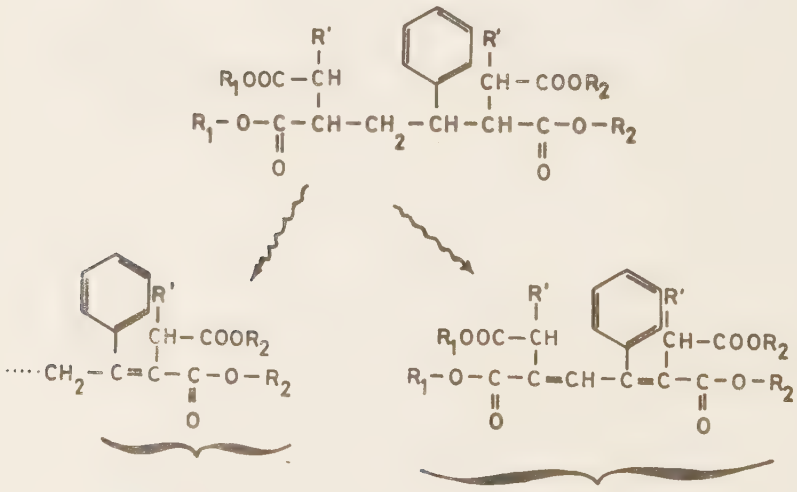
On peut essayer d'expliquer ces observations, soit par la formation d'unités fumariques au cours de réactions d'oxydation , soit par la participation indirecte de l'oxygène et du styrène libre aux réactions de jaunissement, soit par l'influence de l'entourage immédiat d'un ester sur sa réactivité.

Il n'est donc pas possible de calculer le coefficient d'extinction molaire ε du photoproduit avec exactitude. On peut seulement évaluer un ordre de grandeur.

$$\varepsilon \simeq 500 \, l/_{mole.cm} \text{ à } 313 \, nm.$$

Cette valeur est relativement élevée. Elle permet d'exclure la bande $n\pi^*$ d'un aldéhyde conjugué qu'avait suggérée VOIGT (33) pour expliquer le jaunissement des polyesters sous irradiation. Pour avoir un coefficient d'extinction aussi élevé, il faudrait que la conjugaison soit telle qu'elle provoque un déplacement de la bande d'absorption $\pi\ \pi^*$ carbonyle vers les grandes longueurs d'onde.

GRASSIE (38) a attribué le jaunissement du polystyrène sous irradiation ultraviolette à la formation de séquences de doubles liaisons conjuguées. Dans le cas des polyesters insaturés, la création de doubles liaisons sur la chaîne copolymère aboutirait à la formation de séquences cinnamiques ou phényl-2 muconiques. La conjugaison dans ces sites peut être suffisante pour déplacer la bande d'absorption ¶ ¶* des carbonyles ester de quelques dizaines de nanomètres vers les grandes longueurs d'onde, de manière à déplacer la queue d'absorption de cette bande jusque vers 313 nm, pour augmenter sensiblement le coefficient d'extinction à cette longueur d'onde.



cinnamate

phényl-2 muconate

Ce sont peut-être des séquences de ce type qui sont responsables de l'effet de filtre interne et du jaunissement sous irradiation des polyesters insaturés.

Nous avons mis en évidence la disparition rapide d'un chromophore parasite très photosensible. La présence de ce composé dans les copolymérisats est liée à la température de copolymérisation. Il s'agit vraisemblablement d'impuretés cétoniques ou aldéhydiques.

4.3.2. Jaunissement après irradiation.

Après irradiation, pendant le repos à l'air et à l'obscurité, les copolymérisats jaunissent lentement. Le spectre des produits responsables de ce phénomène a pu être déterminé par spectroscopie différentielle. Il présente un maximum d'absorption à 310 nm. Leur répartition étant uniforme dans l'éprouvette, leur origine doit être liée à la décomposition ou à l'oxydation lente de fonctions chimiques qui atteignent rapidement un état stationnaire pendant l'irradiation. Ils sont très photosensibles, et se comportent comme les chromophores parasites. Il peut s'agir de fonctions oxygénées, cétoniques ou aldéhydiques.

La vitesse de ce jaunissement, mesurée à 310 nm, dépend fortement du mode de copolymérisation et de la composition des copolymérisats. Le recuit d'un copolymérisat, et le remplacement du propylèneglycol par du néopentylglycol entraînent un ralentissement notable de cette réaction. Elle est par contre exaltée par l'utilisation de diméthylaniline comme accélérateur (copolymérisat A3).

Les caractéristiques de ce jaunissement sont donc différentes de celles du jaunissement sous irradiation, particulièrement pour le copolymérisat A3, réticulé à froid en présence de diméthylaniline.

CONCLUSIONS

Les polyesters insaturés réticulés par du styrène, irradiés sous une lumière monochromatique de longueur d'onde 313 nm, de forte intensité, sont le siège d'un grand nombre de réactions de photolyse et de photoxydation.

Quelle que soit la nature de l'atmosphère d'irradiation, nous avons mis en évidence l'existence de réactions de NORRISH type I et II. Les réactions de NORRISH type II sur les branchements estérifiés des copolymérisats sont à l'origine de la formation d'acétone et de propanal, celles de NORRISH type I d'oxyde de carbone, d'anhydride carbonique et de radicaux libres.

Ces derniers, ou ceux qui résultent de réactions en chaîne, captent les produits de faible masse moléculaire qui se trouvent dans le copolymérisat ou qui peuvent y diffuser : les anhydrides phtalique ou maléique résiduaires, le styrène libre et l'oxygène.

Pendant les irradiations sous atmosphère d'azote, il y a accumulation de radicaux libres, qui sont colorés et qui, soit du fait de leur environnement, soit du fait de leur manque de réactivité, ne peuvent plus évoluer.

Au cours des irradiations en présence d'air, l'oxygène diffuse dans les copolymérisats, et capte les radicaux libres qui se forment, pour créer des radicaux peroxydes qui réagissent très rapidement, soit par arrachage d'un proton voisin, soit par une décomposition monomoléculaire avec état de transition hexagonal, qui conduit à des fonctions hydroxyles, éthyléniques et carbonyles. Ces dernières, très photosensibles, contribuent à l'augmentation des rendements quantiques de formation du gaz carbonique et de l'oxyde de carbone.

La conséquence visible et néfaste de ces réactions pour l'utilisateur des résines polyester insaturées réticulées par du styrène, est le jaunissement de ces polymères sous irradiation.

Ce phénomène a pu être étudié grâce à l'effet de filtre interne dont il est responsable à la longueur d'onde d'irradiation. Nous avons mis en évidence la formation d'un photoproduit coloré liée à la disparition sous irradiation d'un chromophore photosensible du copolymérisat. Les coefficients d'extinction molaire de ces deux produits ont pu être minorés. Si l'on suppose que ces chromophores photosensibles sont les esters fumariques résiduels et non pas les fonctions absorbantes introduites par la copolymérisation, on peut affirmer que, contrairement à certaines indications de la littérature, les photoproduits ne sont pas des aldéhydes conjugués, mais le résultat d'une réaction de photolyse dans laquelle l'oxygène n'intervient pas directement.

L'étude de l'effet de filtre interne aboutit à la détermination de la grandeur f, qui est proportionnelle à la concentration maximum en photoproduit capable de se former dans un copolymérisat donné. Elle peut donc être utilisée comme indice de jaunissement, et permet la comparaison des copolymérisats entre eux.

Nous avons établi que le jaunissement ne dépend pratiquement ni des diols employés, propylèneglycol ou néopentylglycol, ni du mode de copolymérisation, mais qu'il dépend du degré de polymérisation. En effet, la présence de styrène libre et d'oxygène augmentent l'aptitude au jaunissement d'un copolymérisat.

Après irradiation, les polyesters jaunissent lentement et régulièrement. Il se forme des produits d'oxydation colorés avec une vitesse constante qui, à l'inverse du jaunissement sous irradiation, dépend fortement de la composition du polycondensat de base et du mode de copolymérisation. Le recuit et le remplacement du propylèneglycol par du néopentylglycol ralentissent cette réaction, alors que l'utilisation de diméthylaniline l'accélère, ce qui rejoint les conclusions du vieillissement naturel, selon lesquelles les polyesters insaturés réticulés par du styrène à froid en présence d'une amine tertiaire jaunissent plus vite, si l'on admet que, lors d'irradiations à faible intensité (lumière du jour), les réactions de post-irradiation prennent le pas sur la photolyse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

(1) N.J. TURRO -*Molecular Photochemistry*- W.A. Benjamin ed. New-York - Amsterdam 1965

J.C. CALVERT and N. PITTS -*Photochemistry*- John Wiley and Sons ed. 1966

(2) L.J. BELLAMY -*The Infrared Spectra of Complex Molecules*- Methuen and Co LTD

A.D. CROSS -*Introduction à la Pratique de la Spectroscopie Infrarouge*- AZOULAY ed. Paris 1967

(3) S.S. FEUER - T.E. BOCKSTAHLER - C.A. BROWN - I. ROSENTHAL Ind. Engng. Chem. 1954 46 1643-1645

(4) P.J. ELVING - A.J. MARTIN - I. ROSENTHAL Anal. Chem. 1953 25 (7) 1082

(5) B.T. HAYES - W.J. READ - L.H. VAUGHAN Chem. and Ind. 1957 31 1162-1170

(6) H.L. FRITSCH - V. STANNET Chem. and Ind. 1953 38 1036

(7) V. WYCHERLEY Chem. and Ind. 1957 14 431

(8) F. LEAVITT - V. STANNET - M. SZWARC Chem. and Ind. 1957 28 985

(9) K. HAMANN - W. FUNKE - W. GEBHARDT - H. ROTH Makromol. Chem. 1958 28 17-57

(10) K. HAMANN - H. GILCH - W. FUNKE Makromol. Chem. 1959 31 93-111

(11) K. HAMANN - W. FUNKE - H. GILCH Angew. Chem. 1959 19 596-603

(12) K. HAMANN - N.A. GHANEM Makromol. Chem. 1960 36 109-114

(13) W. FUNKE - H. JANSSEN Makromol. Chem. 1961 60 188-195

(14) S. KNÖDLER - W. FUNKE - K. HAMANN Makromol. Chem. 1962 57 192-211

(15) W. FUNKE - S. KNÖDLER - R. FEINAUER Makromol. Chem. 1962 68 52-61

(16) W. FUNKE Kolloid Z. 1964 197 71-80

(17) K. HAMANN - W. FUNKE - K. NOLLEN Makromol. Chem. 1966 94 248-67

(18) M. BOHDANECKY - J. MLEZIVA - A. STERSCHUSS - V. ZVONAR Makromol. Chem. 1961 47 201-214

(19) M. GORDON - J.D. Mc MILLAN Makromol. Chem. 1957 23 188-206

(20) R. DEGEIMBRE Tribune CE. BEL. DOC. EAU 1967 20 289 575-82

(21) K. HORIE - I. MITA - H. KAMBE J. Polym. Sc. A1 1970 8 2959-2852

(22) L. GALLACHER - F.A. BETTELHEIM J. Polym. Sc. 1962 58 697

(23) G.S. LEARMONTH - G. PRITCHARD S.P.E. J. 1967 23 (12) 46-9 59

(24) V.F. CHUVAEV- L.V. IVANOVA - P.I. ZUBOV Vysokomol. Soedin 1964 6(8) 1501-4

(25) N.Z. SEARLE - R.C. HIRT Amer. Chem. Div. Polym. Prep. 1962 3(2) 56 -61

(26) R. HIRT - R.G. SCHMITT - W.L. DUTTON Solar Energy (U.S.A.) 1959 3(2) 19-22

(27) R.T. DEAN - J.P. MANASIA Plast. Tech. Section 1955 fev. 131-138

(28) D.J. GÄHDE Plaste Kaut. 1964 3 134-136

(29) E.W. LAUE Plastverarbeiter 1963 14(10) 642-9

(30) V.E. GRAY - J.R. WRIGHT J. App.Polym. Sc. 1963 7(6) 2161-74

(31) V.E. GRAY - J.R. WRIGHT J. App. Polym. Sc. 1964 8(4) 1505-19

(32) K. DEMMLER Kunst. 1966 56(12) 872-9

(33) J. VOIGT Makromol. Chem. 1958 27 80-100

(34) P. AUSLOOS Canad. J. Chem. 1958 36 383

(35) P. AUSLOOS J. Amer. Chem. Soc. 1958 80 1310

(36) C. GUERIS - J. MEYBECK Bul. Soc. Chim. à paraître

(37) M. ABADIE - J. MARCHAL Makromol. Chem. 1971 141 299-316

(38) N. GRASSIE - N.A. WEIR J. App. Polym. Sc. 1965 9 963-1003

(39) C.G. HATCHARD - C.A. PARKER Proc. Roy. Soc. 1953 A220 104-116 1956 A235 518-536

(40) W. LEIGHTON - G.S. FORBES J. Amer. Chem. Soc. 1930 52 3139
F.B. BRACKETT - G.S.FORBES J. Amer. Chem. Soc. 1933 55 4459
L.J. HEIDT - G.S. FORBES J. Amer. Chem. Soc. 1934 56 2363

(41) M.F. LLAURO thèse Strasbourg 1970 22-33

ANNEXE 1

PARTIE EXPERIMENTALE

1. FABRICATION DES EPROUVETTES.

1.1. Polycondensation et dilution.

Appareillage. L'appareillage reproduit sur la figure 63, entièrement en verre pyrex, est composé d'un réacteur de cinq litres muni d'un thermomètre, d'une agitation puissante, d'un tube adducteur d'azote purifié par passage sur potasse, catalyseur BASF et tamis moléculaire, et d'une colonne à distiller, garnie d'anneaux de RASCHIG suivie d'un réfrigérant descendant puis d'un séparateur DEAN et STARK avec retour de la fraction légère au réacteur.

Mode opératoire. Environ 3 kg des mélanges décrits dans le tableau 2 de la page 15 sont dégazés dans le réacteur. Le benzène, fraîchement distillé sous azote purifié est introduit.

On porte la température à 90° C, et on coupe le chauffage pour éviter l'emballement de la réaction, la rupture des cycles anhydride étant fortement exothermique. Le chauffage est ensuite repris pour maintenir le milieu réactionnel à 190 - 195° C. L'eau de la polycondensation, distillée sous forme de mélange azéotropique benzène-eau est éliminée en continu.

La polycondensation, suivie par l'indice d'acide et par mesure de la quantité d'eau formée est arrêtée par mise sous vide du milieu réactionnel, lorsque l'indice d'acide atteint les valeurs désirées, soit environ 30 mg KOH par gramme de résine masse. Quand tout le benzène et les monomères résiduels sont éliminés, le chauffage est arrêté, et 100 ppm d'hydroquinone sont ajoutés.

Durant le refroidissement, lorsque la température du milieu réactionnel atteint 100 à 110°, on opère la dilution en introduisant sous atmosphère d'azote du styrène fraîchement distillé et protégé par 150 ppm de paratertiobutylcatéchol. Les diluats A et B ainsi obtenus sont conservés en récipient hermétique à 5° C, sous atmosphère d'azote.

1.2. Copolymérisation - Fabrication des éprouvettes.

Dans la mesure du possible, les copolymérisations ont été conduites en absence d'oxygène.

Mode opératoire. Le peroxyde de benzoyle, fraîchement recristallisé est dissous sous atmosphère d'azote et sous forte agitation, à raison de 1 % en poids directement dans une fraction de diluat.

Dans le cas des copolymérisations de type 1 et 2 (voir tableau 3 de la page 16), le mélange diluat-peroxyde est introduit à la seringue, dans le moule maintenu sous atmosphère d'azote dans un sachet en polyéthylène (figure 65). La copolymérisation est déclenchée par chauffage progressif du moule. La température de copolymérisation, 80° C, atteinte en trois heures, est maintenue durant le même temps. Lors des copolymérisations de type 1, le moule est refroidi progressivement jusqu'à température ordinaire en trois heures, alors que pour les copolymérisations de type 2, on opère directement un recuit à 130° C, température atteinte en une heure et maintenue durant un quart d'heure. Le refroidissement rapide jusqu'à 80° C est ensuite conduit de la même manière que précédemment.

Dans le cas des copolymérisations de type 3, dans le mélange diluat peroxyde de benzoyle, on ajoute 0,2 % en poids de diméthylaniline fraîchement distillée sous azote. Le remplissage du moule à

la seringue doit être rapide, car la "vie de pot" d'un tel mélange est courte. Le moule est maintenu à température ordinaire.

Moules. Les moules sont constitués de deux plaques de verre qualité glace, polies et trempées, séparées par un joint en caoutchouc "Viton" ou en polychlorure de vinyle plastifié (figure 65), dont l'épaisseur est précisément celle du film à réaliser.

Il est indispensable que la surface du moule soit parfaite, car la moindre rayure ou impureté peut être à l'origine d'une adhésion verre-résine, qui rend le démoulage impossible. Avant d'être incorporées dans un moule, les plaques de verre passent deux fois par le cycle de lavage : trempage pendant 48 heures dans un mélange sulfochromique, rinçage à l'eau distillée, à l'alcool puis à l'acétone distillés, et séchage à 130° C.

Mesure de l'épaisseur des éprouvettes. L'épaisseur des éprouvettes démoulées est déduite de la mesure de la densité optique à 313 nm. La méthode a été étalonnée à l'aide d'un palmer et contrôlée par interférométrie infrarouge (figure 7).

2. IRRADIATION DES EPROUVETTES.

2.1. Caractéristiques de l'unité d'irradiation (figure 66).

2.1.1. Source lumineuse.

On utilise une lampe à vapeur de mercure moyenne pression (5 atmosphères) de 1 200 W, Q 1 200, de la firme HANAU. Ce type de lampe a été préféré à une lampe à vapeur de mercure très haute pression à arc ponctuel (OSRAM 500 W/2) à cause de la stabilité de son

émission à 313 nm, de sa robustesse,et de l'étendue de son arc qui permet l'irradiation simultanée d'un grand nombre d'éprouvettes.

2.1.2. Sélection de la longueur d'onde.

Le faisceau d'irradiation délimité par un orifice pratiqué dans le boitier de la lampe est rendu monochromatique par passage au travers d'un filtre interférentiel U.V. PIL SCHOTT et JENN dont la largueur de bande à mi-hauteur est de 7 nm (médaillon de la figure 66).

Il est maintenu à température ordinaire à l'aide d'un courant d'air permanent. Aucun dispositif optique n'a été interposé entre la lampe et l'échantillon, afin que le faisceau lumineux conserve son homogénéité de départ, bien qu'il soit divergent.

2.1.3. Disposition des éprouvettes.

Lors des irradiations à l'air libre, les éprouvettes, montées sur carton, sont placées directement dans le faisceau lumineux sous un léger courant d'air, le plus près possible du filtre interférentiel pour récupérer une intensité maximum.

Dans le cas d'expositions en atmosphère contrôlée, air ou azote, l'éprouvette, simplement déposée dans un tube de quartz de grand diamètre scellé, est maintenue en position à l'aide d'un cadre en pyrex. La récupération de l'atmosphère d'irradiation se fait par l'intermédiaire d'un "scellement fragile", comme le montre la figure 67.

2.2. Actinométrie.

L'intensité lumineuse incidente à la surface des éprouvettes a été mesurée à l'aide de la méthode de HATCHARD et PARKER (39),

exposition d'une solution de ferrioxalate suivie d'un dosage colorimétrique des sels ferreux formés, complexés par de l'orthophénantroline, à 510 nm. Cette méthode, que nous avons préférée à celle de LEIGHTON et FORBES (40), décomposition d'oxalate d'uranyle, est rapide, sensible et commode. La face d'entrée de la cellule de mesure est placée exactement au même endroit que l'éprouvette, et dans le calcul de l'intensité incidente, il est tenu compte de la réflexion de la lumière sur cette face.

2.3. Calcul de la quantité de lumière Q absorbée par une éprouvette exposée.

La quantité de lumière Q globale absorbée par une éprouvette exposée pendant le temps t_1 est donnée par la relation :

$$Q = \frac{10^3}{\ell} \int_0^{t_1} (I_o - I)\, dt = \frac{10^3 I_o}{\ell} \int_0^{t_1} (1-T)\, dt$$

où Q = quantité de lumière absorbée par le polyester et les produits de dégradation formés en E/l de résine.

ℓ = épaisseur en cm.

I_o = intensité incidente en $E/cm^2 . s$.

T = transparence mesurée au temps t.

t_1 = temps d'exposition en secondes.

Q a été déterminé par intégration graphique de la courbe (1-T) en fonction de $I_o t$.

3. MISE EN EVIDENCE DE LA PHOTODEGRADATION.

3.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolette.

Les spectres de transparence des éprouvettes ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau BECKMANN DK2. Nous avons pris les précautions suivantes :

a) Les réglages du 0 et du 100 % sont effectués à l'air.

b) Les éprouvettes sont disposées de manière rigoureusement reproductible dans le faisceau analyse (moins de 0,002 de différence de transparence entre deux mesures consécutives.)

c) Les spectres sont enregistrés dans le quart d'heure qui suit l'arrêt de l'irradiation.

d) Lorsqu'il s'agit de cinétiques, les éprouvettes sont immédiatement replacées dans le faisceau lumineux de manière à ce que l'interruption de l'irradiation ne dépasse pas un quart d'heure.

3.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge.

Deux types de spectres de transparence ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à double faisceau BECKMANN IR 12. Il s'agit :

a) de spectres de transparence, l'air étant utilisé en référence, comme dans le cas desspectres ultraviolets.

b) de spectres différentiels où, en référence, est placée une éprouvette de même composition, non irradiée, d'épaisseur très légèrement inférieure (environ 0,001 cm de moins).

3.3. Spectroscopie par résonance paramagnétique électronique.

Cette étude a été réalisée à l'aide d'un spectromètre THOMSON RPE THN 848-01, sur des films irradiés (à température ordinaire, sous atmosphère d'azote) directement dans les tubes d'analyse en quartz scellés.Le diamètre de ces tubes est le diamètre maximum compatible avec la taille de la cavité de résonance (7 mm).

3.4. Analyse de l'atmosphère d'irradiation par chromatographie en phase gazeuse.

A la fin de l'irradiation, l'atmosphère prélevée après rupture du breakseal est analysée en deux stades, à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse VARIAN AEROGRAPH série 1 800.

Premier stade : les gaz non condensables à la température de l'azote liquide : azote, oxygène, oxyde de carbone et argon ont nécessité l'emploi d'une colonne de tamis moléculaire 13X, de 3 mètres de long, de 6,35 mm de diamètre, régénérée durant deux heures à 300° C sous courant d'hélium. Les conditions d'analyse sont :
gaz vecteur : hydrogène - débit : 30 ml/mn - température de la colonne : 70° C - température de l'injecteur : 100° C - température du détecteur : 50° C.

Second stade : le gaz carbonique a été dosé à l'aide d'une colonne de silice d'une longueur de 1,5 m et d'un diamètre de 6,35 mm, dans les conditions suivantes :
gaz vecteur : hydrogène - débit : 60 ml/mm - température de la colonne : 70° C - température de l'injecteur : 100° C - température du détecteur : 50° C.

Méthode de dosage : le rapport des surfaces multipliées par le facteur d'atténuation est égal au rapport des volumes. L'azote a été utilisé comme étalon interne.

3.5. Etude des produits de faible masse moléculaire piégés dans le réseau.

3.5.1. Extraction.

Mode opératoire : la cellule de broyage et d'extraction représentée par la figure 68, dans laquelle se trouvent environ 30 mg de film ainsi que trois billes de verre, est d'abord scellée en A. Puis on introduit le solvant par l'intermédiaire du rodage (1 cm^3), le fond de la cellule étant dans l'azote liquide, puis on opère cinq dégazages successifs sur rampe à vide, avant de sceller en B sous vide à la température de l'azote liquide.

Le broyage, assuré par les billes de verre, est réalisé par la rotation de la cellule autour d'un axe à 30° de l'horizontale passant par l'ampoule latérale D.

Au bout de 48 heures, le solvant ainsi que les produits de faible masse moléculaire sont distillés par parois froides dans l'ampoule latérale D, où ils sont conservés après scellement sous vide et sous azote liquide en C.

Solvants utilisés.: Nous avons employé du chlorure de méthylène FLUKA "für U.V. spectroscopie" et du tétrahydrofuranne MERCK"Uvasol" qui ont été bidistillés sous atmosphère d'azote et sur tamis moléculaire.

3.5.2. Chromatographie en phase gazeuse.

Les solutions d'extraction ont été étudiées à l'aide d'un chromotographe de haute performance AEROGRAPH 1 800.

L'identification des pics a été réalisée en rapportant le temps de rétention du produit inconnu à celui du solvant.

Les déterminations quantitatives ont été faites par mesure de la hauteur de pics, en utilisant le pic solvant comme étalon interne.

Les conditions d'analyse sont les suivantes :

a) recherche des diols et du formaldéhyde.

- Détecteur : catharomètre
- Colonne PORAPAK Q 50/80,6,35 mm de diamètre, 2 mètres de long.
- Débit : 50 ml/mn - Température colonne : 50° C à 160° C - Température de l'injecteur : 210° - Température du détecteur : 200° C.

b) Acétone - Propanol - Benzène.

- Détecteur : ionisation de flamme
- Colonne CARBOWAX 20M imprégnée à 10 % sur CHROMOSORB W 80/100 3,16 mm de diamètre, 3 mètres de long.
- Débit 25 ml/mn - Température colonne 80° C - température injecteur : 200° C - température détecteur : 250° C .

c) Ethylbenzène - Styrène - Benzaldéhyde - Oxyde de styrène.

- Détecteur : ionisation de flamme.
- Colonne CARBOWAX 20M imprégnée à 10 % sur CHROMOSORB W 80/100 3,16 mm de diamètre , 1,5 mètre de long.
- Débit : 25 ml/mn - Température colonne : 160° C - température injecteur : 200° C - Température détecteur : 250° C .

A N N E X E 2

ETUDE MATHEMATIQUE DE L'EFFET DE FILTRE INTERNE DU A L'APPARITION DE PHOTOPRODUITS COLORES LORS DE L'IRRADIATION MONOCHROMATIQUE D'UN MILIEU RIGIDE (POLYMERE)

Lors de l'irradiation d'un film de polymère à l'aide d'une lumière monochromatique de longueur d'onde λ , l'absorption de la lumière par un *chromophore photosensible* du polymère est à l'origine de l'apparition d'un *photoproduit coloré* qui absorbe aussi la lumière à la longueur d'onde d'irradiation. Ce phénomène, appelé *effet de filtre interne*, provoque des variations de la densité optique du film de polymère.

L'effet de filtre interne a été étudié par NIKOLAISKI et ses collaborateurs (1) dans le cas de solutions où les phénomènes de diffusion provoquent l'homogénéisation permanente du milieu irradié.

En milieu rigide où la répartition est hétérogène, les photoproduits créés restant fixés à l'endroit de leur formation, il a déjà été étudié par SLIKER (2), PURNELL et ses collaborateurs (3) et SPENCER et SCHMITT (4). Le premier, SLIKER, a étudié la photolyse d'un mélange chlorure d'argent-cuivre. Il apparaît dans ce mélange, un phénomène de saturation avant disparition complète du chromophore photosensible, qui lui permet d'encadrer la concentration en photoproduit par deux développements limités à partir du temps de saturation t_1 de la couche d'entrée. PURNELL et ses collaborateurs, par contre, ont entrepris une simulation sur ordinateur de l'effet de filtre interne.

Nous recherchons une expression analytique de l'évolution de la densité optique d'un film de polymère d'épaisseur donnée,compte tenu de la disparition de l'un des chromophores présents et de l'apparition de photoproduits colorés, qui nous permette d'approcher les grandeurs caractéristiques des photoproduits et de leur formation.

Les données de base, définitions différentielles de la loi de LAMBERT BEER, du rendement quantique et du rendement de formation du photoproduit,permettent d'établir l'équation différentielle du deuxième ordre à deux variables de la concentration en photoproduit qu'il faut intégrer en fonction du temps et de l'épaisseur. L'expression de la concentration ainsi obtenue est reportée dans la loi de LAMBERT BEER différentielle, dont l'intégration par rapport à l'épaisseur de l'éprouvette conduit aux variations de la densité optique, en fonction du temps d'irradiation.

Nous admettons l'absence de tout phénomène de transfert.

I. SIGNIFICATION DES SYMBOLES UTILISES

Dans l'exposé qui suivra, nous utiliserons les symboles suivants :

x	- abscisse de la tranche élémentaire d'épaisseur dx.
t	- temps d'irradiation en secondes.
I_o	- intensité incidente à la surface du polymère en EINSTEINS, par cm^2 et par seconde.
$I(x,t)$	- intensité transmise par le polymère irradié, à l'abscisse x, au temps t, en $E/cm^2.s$.
λ	- longueur d'onde d'irradiation en nm.
ℓ	- épaisseur du film en cm
$T_o = \frac{I(\ell,0)}{I_o}$	- transparence initiale du film d'épaisseur ℓ.
$T = \frac{I(\ell,t)}{I_o}$	- transparence du film irradié d'épaisseur ℓ, au temps t.
$D_o = - \log_{10} T_o$	- densité optique initiale du film d'épaisseur ℓ.
$D = - \log_{10} T$	- densité optique du film irradié d'épaisseur ℓ au temps t.
α_p	- coefficient d'absorption molaire des chromophores photosensibles du polymère, défini à l'aide de la fonction logarithme népérien.
$\varepsilon_p = \frac{1}{2,3} \alpha_p$	- coefficient d'extinction molaire de ces mêmes chromophores défini à l'aide de la fonction logarithme de base 10.
c_{po}	- concentration de ces chromophores, au départ, en moles par litres.

$c_p(x,t)$ - concentration de ces chromophores à l'abcisse x et au temps t en moles par litres.

$a_o = \frac{D_o}{\ell} = b + \alpha_p c_{po}$ - densité optique linéaire initiale du polymère.

b - densité optique linéaire des autres centres absorbants du polymère.

$\Delta = \frac{\alpha_p c_{po}}{a_o}$ - fraction de densité optique efficace dans la formation du photoproduit.

α - coefficient d'absorption molaire du photoproduit, défini à l'aide de la fonction logarithme népérien.

$\varepsilon = \frac{1}{2,3}\ \alpha$ - coefficient d'extinction molaire du photoproduit défini à l'aide de la fonction logarithme de base 10.

$c(x,t)$ - concentration en photoproduit à l'abcisse x et au temps t.

Φ - rendement quantique de formation du photoproduit à partir des chromophores photosensibles.

k - rendement de formation du photoproduit à partir d'un chromophore photosensible du polymère.

Remarque : Toutes les grandeurs optiques prises à la longueur d'onde quelconque λ_q seront affectées de l'indice q . Sans indice, ce sont celles prises à la longueur d'onde d'irradiation λ.

2. EXPRESSION DIFFERENTIELLE DU RENDEMENT QUANTIQUE.

La définition macroscopique du rendement quantique de formation d'un composé B à partir d'un produit A en solution dans un volume donné, est le rapport du nombre de molécules de B formées au nombre de photons absorbés par A pendant un intervalle de temps donné.

$$\Phi = \frac{n_B}{Q_A} = \frac{\frac{n_B}{v\ t}}{\frac{Q_A}{v\ t}}$$

où n_B = nombre de molécules de B formées pendant le temps t.

Q = nombre de photons absorbés par A pendant le temps t.

v = volume de la solution.

t = temps d'irradiation.

Si B absorbe à la longueur d'onde d'irradiation, formant ainsi un filtre interne, cette définition reste valable.

Lorsque l'on découpe le polymère en tranches élémentaires d'épaisseur dx et de surface S, la valeur instantanée du rendement quantique au niveau x, dans la couche infinitésimale d'épaisseur dx, pendant l'intervalle de temps dt sera donné par :

$$\Phi = \frac{\frac{\partial^2 n_B(x,t)}{\partial x\ \partial t}\ \frac{1}{S}}{\frac{\partial^2 Q_A(x,t)}{\partial x\ \partial t}\ \frac{1}{S}}$$

La fonction $n_B(x,t)$ étant continue et dérivable, nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{S}\ \frac{\partial^2 n_B(x,t)}{\partial x\ \partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\ \frac{\partial n_B(x,t)}{\partial x}\ \frac{1}{S} = \frac{\partial}{\partial t}\ c_B(x,t)$$

où $c_B(x,t)$ est la concentration en chromophores à l'abcisse x et au temps t, en moles/cm^3, si l'abcisse x est mesurée en cm.

La fonction Q(x,t) étant aussi continue et dérivable, nous pouvons écrire :

$$\frac{1}{S}\ \frac{\partial^2 Q_A(x,t)}{\partial x\ \partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\ \frac{\partial Q_A(x,t)}{\partial t}\ \frac{1}{S} = \frac{\partial}{\partial x}\ I_{aA}(x,t)$$

où $I_{aA}(x,t)$ est l'intensité absorbée par le produit A seul compris dans le volume d'épaisseur dx et de surface unité, en E/cm².s.

Le gradient de l'intensité absorbée par le produit A seul est égal à l'opposé du gradient de l'intensité transmise par ce produit, qui est exprimé par la loi de LAMBERT BEER sous sa forme différentielle :

$$\frac{\partial I_{aA}(x,t)}{\partial x} = -\frac{\partial I_A(x,t)}{\partial x} = \alpha_A\ c_A(x,t)\ I(x,t)$$

où α_A est le coefficient d'absorption du produit A,
et c_A la concentration du produit A.
L'expression différentielle du rendement quantique sera donc :

$$\Phi = \frac{\dfrac{\partial c_B(x,t)}{\partial t}}{\alpha_A c_A(x,t)\ I(x,t)}$$

3. LOI DE REPARTITION DU PHOTOPRODUIT EN FONCTION DE L'EPAISSEUR ET DU TEMPS.

3.1. Equations de base.

Soit Φ le rendement quantique de formation du photoproduit :

$$(1) \qquad \Phi = \frac{\dfrac{\partial c(x,t)}{\partial t}}{\alpha_p\ c_p(x,t)\ I(x,t)}$$

Soit k le rendement de formation du photoproduit à partir des chromophores photosensibles du polymère.

$$(2) \qquad -\frac{\partial c_p(x,t)}{\partial t} = k\,\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}$$

L'intégration de cette relation permet de relier entre elles les fonctions $c_p(x,t)$ et $c(x,t)$:

$$(2b) \qquad c_{po} - c_p(x,t) = k\,c(x,t)$$

La répartition de l'intensité en fonction de l'épaisseur est régie par la loi de LAMBERT BEER sous sa forme différentielle :

$$(3) \qquad \frac{\partial I(x,t)}{\partial x} = -\,I(x,t)\;\{\,b + \alpha_p\,c_p(x,t) + \alpha\,c(x,t)\}$$

3.2. Equation différentielle de la loi de répartition en photoproduit.

D'après les équations (1) et (2b), nous pouvons écrire :

$$(4) \qquad I(x,t) = \frac{1}{\Phi\alpha_p\,\{c_{po} - kc(x,t)\}}\;\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}$$

qui, par dérivation, permet d'exprimer

$$(5) \qquad \frac{\partial I(x,t)}{\partial x}$$

L'équation différentielle de la concentration est obtenue à partir de la relation (3) modifiée par (2b), ainsi que les équations (4) et (5) :

$$(6) \qquad \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x\;\partial t} = -\,\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}\left[a_o + (\alpha - k\alpha_p)\,c(x,t) + \frac{R}{1 - Rc(x,t)}\;\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}\right]$$

où $R = k\,/\,c_{po}$

3.3. Conditions aux limites.

Au départ, lorsque t = 0, la concentration ainsi que le gradient de concentration en photoproduit sont nuls.

$$(7) \qquad c(x,0) = 0 \qquad \frac{\partial c(x,0)}{\partial x} = 0$$

A la surface, x = 0 et $I(0,t) = I_o$, d'où, d'après les relations (1) et (2b) :

$$\frac{\partial c(0,t)}{\partial t} = I_o \Phi \alpha_p \{ c_{po} - kc(0,t) \}$$

qui, par intégration, permet d'exprimer la concentration en photoproduit à la surface de l'éprouvette.

$$(8) \qquad c(0,t) = \frac{1}{R} \{ 1 - e^{-\alpha_p k \Phi I_o t} \}$$

3.4. Intégration de l'équation différentielle.

3.4.a. Intégration par rapport au temps.

Par le changement de variable $y = 1 - Rc(x,t)$, l'expression différentielle (6) devient :

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x \partial t} = \frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial t} - \frac{\partial y}{\partial t} \{ a_o + \frac{1}{R} (\alpha - k\alpha_p)(1 - y) \}$$

Or

$$\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x} \frac{\partial y}{\partial t} = \frac{\partial^2 y}{\partial x \partial t} - y \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x} \right]$$

D'où l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial x} \right] + \left[a_o + \frac{1}{R} (\alpha - k\alpha_p) \right] \frac{1}{y} \frac{\partial y}{\partial t} - \frac{1}{R} (\alpha - k\alpha_p) \frac{\partial y}{\partial t} = 0$$

qui, compte tenu des valeurs aux limites (7), peut être intégrée par rapport au temps

$$\frac{1}{y}\frac{\partial y}{\partial x} + \left[a_o + \frac{1}{R}(\alpha - k\alpha_p)\right] \log_e y - \frac{1}{R}(\alpha - k\alpha_p)y + \frac{1}{R}(\alpha - k\alpha_p) = 0$$

Le nouveau changement de variable :

$$z = \log_e y = \log_e (1 - Rc)$$

permet de simplifier le résultat :

$$\frac{\partial z}{\partial x} + \left[a_o + \frac{1}{R}(\alpha - k\alpha_p)\right] z - \frac{1}{R}(\alpha - k\alpha_p)(1 - e^z)$$

avec

$$c(x,t) = \frac{1 - e^z}{R}$$

3.4.b. Intégration par rapport à l'épaisseur.

L'équation précédente ne peut être intégrée dans son ensemble par rapport à l'épaisseur. Il faut effectuer deux intégrations approchées valables, l'une aux faibles degrés d'avancement, l'autre à réaction complète.

- Intégration aux faibles degrés d'avancement de la réaction.

Au début de la réaction, le temps et la concentration en photoproduit sont faibles, et nous pouvons développer e^z en série jusqu'au troisième terme :

$$e^z = 1 + z + \frac{1}{2} z^2$$

L'équation différentielle et la concentration en photoproduit deviennent :

$$\frac{\partial z}{\partial x} + a_o z - \frac{1}{2R}(\alpha - k\alpha_p) z^2 = 0$$

$$c(x,t) = -\frac{z}{R} - \frac{z^2}{2R}$$

Il s'agit d'une équation différentielle du premier ordre de BERNOUILLI, dont l'intégrale, compte tenu des conditions aux limites (8), est :

$$z = -\frac{e^{-a_o x}}{\frac{1}{k\alpha_p \Phi I_o t} + \frac{\alpha - k\alpha_p}{2a_o R}\,(1 - e^{-a_o x})}$$

ce qui permet d'exprimer la loi de répartition en photoproduit aux faibles taux de conversion par :

$$(9)\quad c(x,t) = \frac{1}{R}\,\frac{k\alpha_p \Phi I_o t e^{-a_o x}}{1 + \frac{k\alpha_p \Phi I_o t}{2a_o R}\,(\alpha - k\alpha_p)\,(1 - e^{-a_o x})} - \frac{1}{R}\left[\frac{k\alpha_p \Phi I_o t e^{-a_o x}}{1 + \frac{k\alpha_p \Phi I_o t}{2a_o R}\,(\alpha - k\alpha_p)\,(1 - e^{a_o x})}\right]^2$$

- Intégration à réaction complète.

Aux grands taux de conversion, la vitesse de formation du photoproduit devient nulle. D'après l'équation (1) modifiée à l'aide de (2b), la loi de répartition à réaction totale est :

$$(10)\quad c(x,t) = \frac{1}{R} = \frac{c_{po}}{R}$$

Elle est donc uniforme dans toute l'épaisseur du film irradié.

4. VARIATIONS DE LA DENSITE OPTIQUE D'UNE EPROUVETTE.

Les variations de la densité optique linéaire d'une éprouvette d'épaisseur ℓ, à la longueur d'onde λ_q, sont obtenues par intégration de la loi de LAMBERT BEER différentielle dans laquelle les expressions de la concentration en photoproduit sont reportées.

4.1. Intégration de la loi de LAMBERT BEER à la longueur d'onde λ_q.

La loi de LAMBERT BEER est :

$$\frac{\partial I_q(x,t)}{I_q(x,t)} = - \partial x \{a_{oq} + (\alpha_q - k\alpha_{pq})\, c(x,t)\}$$

Calculons séparément les trois intégrales :

$$\int_0^{\ell} \frac{dI_q(x,t)}{I_q(x,t)}\, dx = - \log_e \frac{I_q}{I_{oq}} = 2{,}3\, D_q$$

$$\int_0^{\ell} a_{oq}\, dx = a_{oq}\ell = 2{,}3\, D_{oq}$$

La variation de densité optique est donnée par :

$$(11) \qquad 2{,}3\, (D_q - D_{oq}) = \alpha_q - k\alpha_{pq}) \int_0^{\ell} c(x,t)\, dx$$

On voit que, quel que soit le taux de conversion, les variations de densité optique prises à nimporte quelle longueur d'onde λ_q, peuvent être reliées aux variations de densité optique prises à la longueur d'onde d'irradiation par :

$$(12) \qquad \varepsilon_q - k\varepsilon_{pq} = (\varepsilon - k\varepsilon_p) \frac{D_q - D_{oq}}{D - D_o}$$

Il suffit donc de connaître la signification des variations de la densité optique à la longueur d'onde d'irradiation.

4.2. Intégration de la loi de LAMBERT BEER à la longueur d'onde d'irradiation λ.

4.2.a. Variation de la densité optique aux faibles degrés d'avancement de la réaction.

A la longueur d'onde d'irradiation, pour les faibles degrés d'avancement de la réaction, l'intégration de la relation (11) donne :

$$2{,}3\ (D - D_o) = 2\left\{\left[1 + \frac{Ra_o}{\alpha - k\alpha_p}\right] \log_e\left[1 + \theta\ (1 - T_o)\right] - \frac{Ra_o}{\alpha - k\alpha_p}\ \frac{\theta(1 + \theta)(1 - T_o)}{1 + \theta(1 - T_o)}\right\}$$

où $\theta = \frac{I_o t}{2}\ (\alpha - k\alpha_p)\ \Phi\Delta$

On prend le développement limité de cette fonction au voisinage de $\theta = 0$, puis on remplace θ par sa valeur, et les coefficients d'absorption par les coefficients d'extinction.

On définit la fonction $g(I_o t)$

$$(13) \qquad g(I_o t) = \frac{D - D_o}{I_o t(1 - T_o)}$$

dont on connait le développement limité au voisinage de $I_o t = 0$ (13bis):

$$(\varepsilon - k\varepsilon_p)\Phi\ \Delta - \frac{2{,}3}{4}\left[1 - T_o + (1 + T_o)\ \frac{k\varepsilon_p}{(\varepsilon - k\varepsilon_p)\Delta}\right](\varepsilon - k\varepsilon_p)^2\Phi^2\Delta^2 I_o t + \ldots$$

La fonction $g(I_o t)$ a pour limite la valeur f dont la signification est :

$$(14) \qquad f = g(0) = (\varepsilon - k\varepsilon_p)\ \Phi\Delta$$

et la pente P de sa tangente à l'origine est :

$$P = -\frac{2,3}{4}\left[1 - T_o + (1 + T_o)\frac{k\varepsilon_p}{(\varepsilon - k\varepsilon_p)\ \Delta}\right] f^2$$

4.2.b. Variation de la densité optique aux forts degrés de conversion.

On définit la fonction $G(I_o t)$

$$(15) \quad G(I_o t) = \frac{D - D_o}{D_o}$$

L'intégration à réaction complète de la relation (11), avec la valeur (10), montre que la limite F de cette fonction est :

$$(16) \quad F = G(\infty) = \frac{(\varepsilon - k\varepsilon_p)\ \Delta}{k\varepsilon_p}$$

4.2.c. Corrélation entre les variations de densité optique aux faibles degrés d'avancement et à réaction complète.

La pente de la tangente à l'origine de la fonction $g(I_o t)$ est une fonction de f et F.

$$(17) \quad P = -\frac{2,3}{4}\left\{f^2\left[1 - T_o + \frac{1}{F}\ (1 + T_o)\right]\right.$$

Remarquons aussi la signification particulièrement simple du rapport f/F.

$$(18) \quad f/F = k\varepsilon_p\ \Phi$$

5. CAS DE LA FORMATION DE PLUSIEURS PHOTOPRODUITS.

Dans le cas de la formation de plusieurs photoproduits à partir d'un même chromophore photosensible, on montre que le phénomène est identique.

En supposant qu'il se forme n chromophores dont les caractéristiques sont ε_i , Φ_i et k_i, nous pouvons calculer les valeurs de f

et de F :

$$(19) \quad F = \lim_{I_o t \to \infty} G = \frac{\Delta}{\varepsilon_p} \left\{ \left(\sum_{i=0}^{i=n} \right) \frac{\varepsilon_i}{k_i} - \varepsilon_p \right\}$$

$$(20) \quad f = \lim_{I_o t \to 0} g = \Delta \Phi_i k_i \left\{ \left(\sum_{i=0}^{i=n} \right) \frac{\varepsilon_i}{k_i} - \varepsilon_p \right\}$$

Le rapport f/F est alors exprimé par la relation suivante :

$$(21) \quad \frac{f}{F} = k_i \varepsilon_p \Phi_i$$

On peut constater que le rapport f/F relie les caractéristiques d'un seul photoproduit, même s'il s'en forme d'autres en même temps. Ce rapport reste constant pour tous les photoproduits qui se formeraient à partir d'un même chromophore photosensible du polymère.

Références bibliographiques.

(1) Von O. KLING - E. NIKOLAISKI - H.L. SCHAEFFER Ber. Buns. Gesell. 1963 67 883-892

(2) T.S. SLIKER J. Optic. Soc. Amer. 1963 53 4 454

(3) P.G. BARKER - M.P. HALSTEAD - J.H. PURNELL Trans. Farad. Soc. 1969 65 2404

(4) H.E. SPENCER - M.W. SCHMIDT J. Phys. Chem. 1970 7419-3472

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
1ère PARTIE. Préparation des polyesters insaturés	9
CHAPITRE 1. Structure des polyesters insaturés réticulés par du styrène - Etude bibliographique.	10
1.1. Description.	10
1.2. Structure des copolymérisats.	11
CHAPITRE 2. Préparation des éprouvettes.	14
2.1. Polycondensation.	14
2.2. Copolymérisation.	15
2.3. Tableau récapitulatif des copolymérisats étudiés.	17
CHAPITRE 3. Etude des polyesters avant irradiation.	18
3.1. Etude des polycondensats.	18
3.2. Etude des copolymérisats.	21
3.2.1. Etude spectroscopique ultraviolette à 313 nm.	22
3.2.2. Impuretés de faible masse moléculaire.	26
3.2.3. Etude spectroscopique infrarouge.	28
3.3. Description des copolymérisats.	29

2ème P A R T I E. Photodégradation des polyesters insaturés. 32

CHAPITRE 1. Etude bibliographique. 33

CHAPITRE 2. Conduite des essais. 36

2.1. Conditions des irradiations. 36

2.2. Méthodes d'investigation. 36

2.3. Conduite des irradiations. 37

CHAPITRE 3. Résultats obtenus. 40

3.1. Spectroscopie d'absorption ultraviolette et visible. 40

3.1.1. Spectre de transparence. 40

3.1.2. Etude de l'évolution du spectre de transparence pendant l'irradiation. 40

3.1.2.1. Etude mathématique de l'effet de filtre interne en milieu rigide. 41

3.1.2.2. Application aux copolymérisats. 44

3.1.2.3. Evaluation des cinq grandeurs caractéristiques du photoproduit et de sa formation. 48

3.1.2.4. Spectres différentiels. 53

3.1.2.5. Produit coloré instable en présence d'oxygène. 54

3.1.3. Etude de l'évolution des spectres de transparence après l'irradiation. 55

3.1.4. Conclusions. 57

3.2. Spectroscopie d'absorption infrarouge. 59

3.2.1. Modifications observées. 59

3.2.2. Conclusions. 61

3.3. Spectroscopie de R.P.E. 62

3.3.1. à 3.3.4. Etude des différents copolymérisats. 63

3.3.5. Conclusions. 64

3.4. Etude des produits de faible masse moléculaire. 65
3.4.1. Etude des gaz. 65
3.4.2. Etude des produits piégés. 66
3.4.3. Conclusions. 69

CHAPITRE 4. Discussion des résultats obtenus. 70
4.1. Réaction de NORRISH type II. 72
4.2. Réaction de NORRISH type I. 73
4.3. Jaunissement des polyesters insaturés. 77

CONCLUSIONS. 82

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES. 85

ANNEXE 1. Partie expérimentale 88

ANNEXE 2. Etude mathématique de l'effet de filtre interne dû à l'apparition de photoproduits colorés lors de l'irradiation monochromatique d'un milieu rigide (polymère). 98

N° d'ordre : 2

Vu le Président du Jury

Mulhouse, le 17 juin 1971

C. WIPPLER

Vu et permis d'imprimer

Mulhouse, le 18 juin 1971

Le Président du C.U.H.R.

P. TAGLANG

B. Ladewig · Dissertationsdruck · 1 Berlin 12 · Pestalozzistr. 105 · Tel. 318885